(19)国家知识产权局

(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 114746804 B
(45)授权公告日 2025.04.01

(21)申请号 202080081981.0
(22)申请日 2020.11.26
(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 114746804 A
(43)申请公布日 2022.07.12
(30)优先权数据
2019-213642 2019.11.26 JP
2019-221299 2019.12.06 JP
(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2022.05.25
(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2020/043939 2020.11.26
(87)PCT国际申请的公布数据
WO2021/106979 JA 2021.06.03
(73)专利权人 日产化学株式会社
地址 日本东京
(72)发明人 仲井崇 新津新平 别府功一朗 石川和典 李柱永 巴幸司 赵立前
(74)专利代理机构 北京品源专利代理有限公司 11332
专利代理师 吕琳 朴秀玉
(51)Int.Cl.
G02F 1/1337(2006.01)
C07C 43/13(2006.01)
C07C 69/14(2006.01)
C08G 73/10(2006.01)
C08K 5/06(2006.01)
C08K 5/101(2006.01)
C08L 79/08(2006.01)
(56)对比文件
CN 109722260 A,2019.05.07
审查员 郭晓赟

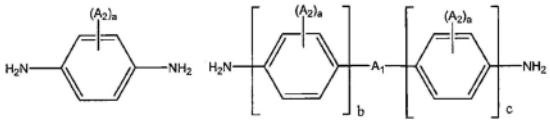
权利要求书2页 说明书31页

(54)发明名称

液晶取向剂、液晶取向膜以及液晶显示元件

(57)摘要

本发明提供一种液晶取向剂,其含有下述(A)、(B)。(A):将如下聚酰亚胺前体酰亚胺化而得到的聚酰亚胺,所述聚酰亚胺前体为含有选自下述式[1]和式[2]中的至少一种二胺的二胺成分与四羧酸成分的反应物。式中,A_1为单键、亚甲基、醚键、酯键、酰胺键、环亚己基、或碳原子数2~20的亚烷基。其中,该亚烷基的任意的$-CH_2-$任选地被醚基、酯基、酰胺基、环亚己基、亚苯基、脲基、氨基、或氨基甲酸酯基取代,该酰胺基、该脲基、该氨基的任意的氢原子任选地被甲基或叔丁氧基羰基取代。A_2为氟原子、或碳原子数1~5的烷基或者烷氧基,该烷基或者该烷氧基的任意的氢原子任选地被氟原子取代,任意的碳原子任选地被由叔丁氧基羰基保护的氨基取代。多个a分别独立地为整数0~4,在A_2存在多个的情况下,A_2任选地相同或不同。b和c分别独立地为整数0~2,在b为0的情况下,c为1或2,A_1为亚烷基。(B):含有丁基溶纤剂和丁基溶纤剂乙酸酯的有机溶剂。



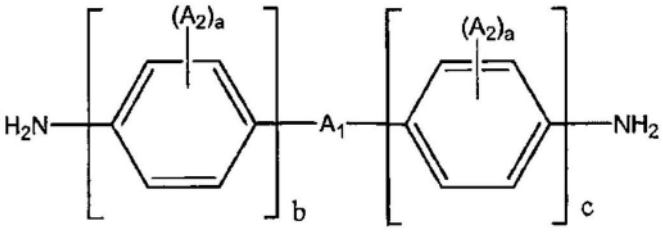
[1]

[2]

CN 114746804 B

1.一种液晶取向剂,其含有下述(A)、(B),

(A):将如下聚酰亚胺前体酰亚胺化而得到的聚酰亚胺,所述聚酰亚胺前体为含有选自式[2]的二胺的二胺成分与四羧酸成分的反应物,



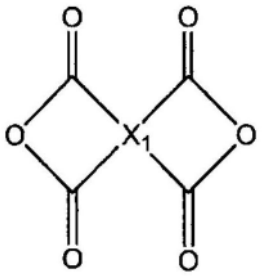
[2]

所述式[2]中,A_1为单键、碳原子数1～10的亚烷基,其中,该亚烷基的至少一个—CH_2—被醚基或酯基取代,A_2为CH_3,a为整数0～1,b为1,c为整数1～2,

(B):含有丁基溶纤剂和丁基溶纤剂乙酸酯的有机溶剂。

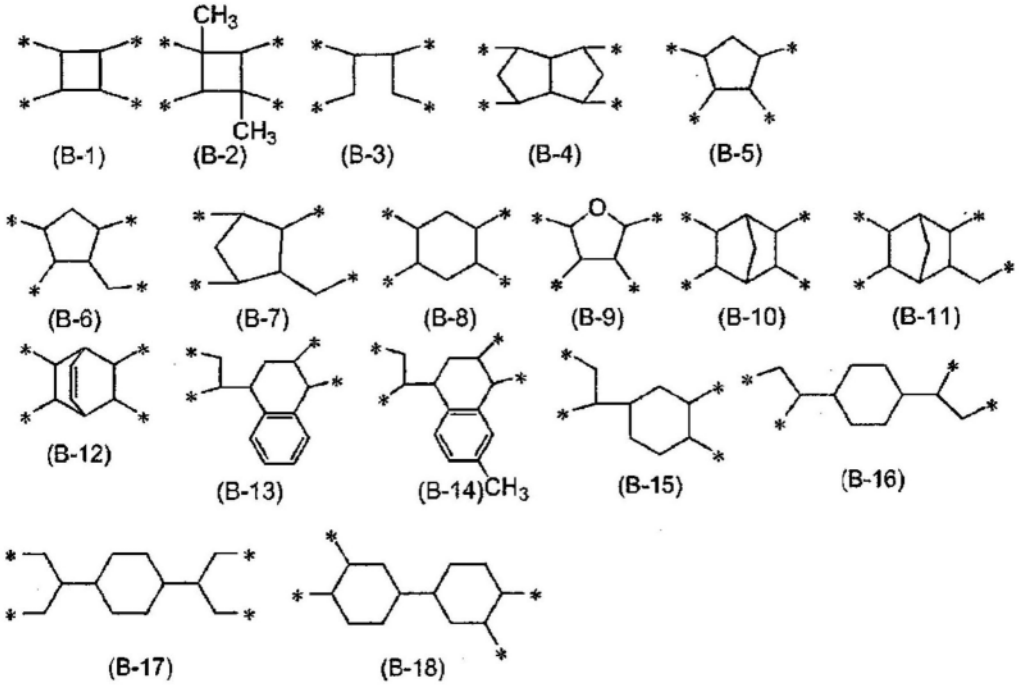
2.根据权利要求1所述的液晶取向剂,其中,

(A)的四羧酸成分由下述式[3]表示,



[3]

式中,X_1为下述式(B—1)～(B—18)中的任意式,



3.根据权利要求1或2所述的液晶取向剂,其中,

所述式[2]所示的二胺的含量相对于全部二胺成分1摩尔为50摩尔％以上。

4.根据权利要求2所述的液晶取向剂,其中,

所述式[3]的X_1为所述式(B—1)、(B—2)、(B—3)中的任意式。

5.根据权利要求1或2所述的液晶取向剂,其中,

丁基溶纤剂的含量相对于全部有机溶剂为5～20％,丁基溶纤剂乙酸酯的含量相对于全部有机溶剂为5～20％。

6.根据权利要求1或2所述的液晶取向剂,其中,

所述有机溶剂还包含选自N—甲基—2—吡咯烷酮、N—乙基—2—吡咯烷酮、γ—丁内酯、3—甲氧基—N,N—二甲基丙酰胺、3—丁氧基—N,N—二甲基丙酰胺、N,N—二甲基乳酰胺、1,3—二甲基—2—咪唑啉酮中的任意种溶剂(C1)。

7.根据权利要求6所述的液晶取向剂,其中,

包含相对于液晶取向剂所含的全部有机溶剂为60～90质量％的如权利要求6中所述的溶剂(C1)。

8.根据权利要求1或2所述的液晶取向剂,其中,

所述有机溶剂还包含选自二异丁基甲醇、丙二醇单丁醚、丙二醇二乙酸酯、二乙二醇二乙醚、二丙二醇单甲醚、二丙二醇二甲醚、4—羟基—4—甲基—2—戊酮或二异丁基酮中的任意种溶剂(C2)。

9.根据权利要求1或2所述的液晶取向剂,其中,

所述液晶取向剂还含有交联性化合物和/或含官能性硅烷的化合物。

10.一种液晶取向膜,其由如权利要求1～9中任一项所述的液晶取向剂得到。

11.一种液晶显示元件,其具有权利要求10所述的液晶取向膜。

液晶取向剂、液晶取向膜以及液晶显示元件

技术领域

[0001] 本发明涉及一种液晶取向剂、液晶取向膜以及液晶显示元件。

背景技术

[0002] 作为液晶取向膜,广泛使用将以聚酰胺酸(polyamic acid)(也称为聚酰胺酸(polyamide acid))等聚酰亚胺前体、可溶性聚酰亚胺的溶液为主成分的液晶取向剂涂布并烧成而成的,所谓的聚酰亚胺系的液晶取向膜。

[0003] 近年来,随着液晶显示元件的大画面化、高精细化,使用的基板、基板高低差的凹凸变大。在这样的状况下,对于大型基板,即使具有大的凹凸高低差,也要求均匀的液晶取向膜。

[0004] 在液晶取向膜的制作工序中,在将含有聚酰胺酸、溶剂可溶性聚酰亚胺(也称为树脂)的液晶取向剂涂布于基板的情况下,工业上通常利用柔性印刷法、喷墨涂布法等进行。

[0005] 此时,若液晶取向剂的涂膜性差,则产生凹陷、针孔,制成液晶显示元件时该部分成为显示缺陷。相对于此,在液晶取向剂的溶剂中,除了混合作为树脂的溶解性优异的溶剂(也称为良溶剂)的N—甲基—2—吡咯烷酮、γ—丁内酯等以外,为了提高液晶取向剂的涂膜性,也可混合作为树脂的溶解性低的溶剂(也称为不良溶剂)的乙二醇单丁醚等(例如,参照专利文献1)。

[0006] 然而,不良溶剂溶解聚酰胺酸、溶剂可溶性聚酰亚胺的能力差,因此存在若大量混合则引起树脂的析出的问题。此外,在近年来使用的智能手机、便携式电话等移动用途的液晶显示元件中,尽可能确保多的显示面,因此用于粘接液晶显示元件的基板间的密封剂存在于接近液晶取向膜的端部的位置。因此,在液晶取向膜的端部的涂膜性降低的情况下,即,在液晶取向膜的端部不为直线的情况下,或者在其端部为鼓起的状态的情况下,存在液晶取向膜与密封剂的粘接效果变低,会降低液晶显示元件的显示特性、可靠性的问题点。

[0007] 另一方面,作为不使用柔性印刷版的液晶取向膜的成膜法,喷墨法受到注目。喷墨法为向基板滴加微细的液滴,通过液体的润湿扩展而成膜的方法。不仅不使用印刷版,而且还能自由地设定印刷的图案,因此液晶显示元件的制造工序简化。此外,不需要以往在柔性印刷中需要的向伪基板(dummy substrate)的成膜,由此具有涂布液的浪费少的优点。通过喷墨法,可期待液晶面板的成本下降、生产效率的提高。

[0008] 然而,喷墨法虽然具有期待液晶面板的成本下降、生产效率的提高等优点,但就通常通过喷墨法成膜的液晶取向膜而言,涂布面内的膜厚的均匀性与涂布周边部的成膜精度处于相对立(trade-off)的关系。即,通常,面内均匀性高的材料存在涂布周边部的尺寸稳定性低,膜会从设定的尺寸溢出的问题点。

[0009] 因此,为了形成聚酰亚胺膜,作为涂膜性优异的组合物,提出了含有包含二丙二醇二甲醚等的特定不良溶剂的组合物(参照专利文献2)。

[0010] 此外,在专利文献3中记载了含有包含特定二胺的溶剂可溶性聚酰亚胺的液晶取向膜即使在对污染(contamination)非常弱的负型液晶等中,也能得到非常高的可靠性,在

专利文献4中公开了如下主旨:通过使用含有包含特定二胺的高酰亚胺化率的溶剂可溶性聚酰亚胺的液晶取向剂,能得到预倾角低至1度以下、具有优异的电压保持率和液晶取向性的液晶取向膜。

[0011] 现有技术文献

[0012] 专利文献

[0013] 专利文献1:日本特开平2—37324号公报

[0014] 专利文献2:日本特开2018—83943号公报

[0015] 专利文献3:WO2015/199149

[0016] 专利文献4:WO2019/082975

发明内容

[0017] 发明所要解决的问题

[0018] 除了添加有专利文献1中公开的N—甲基—2—吡咯烷酮、γ—丁内酯以外,还为了提高液晶取向剂的涂膜性,添加有作为不良溶剂的乙二醇单丁醚的组合物,将该组合物用于喷墨法,为了抑制喷嘴堵塞而长期实施定期地喷射液体的待机喷射(standby shot)时,包含聚酰亚胺溶液的液体附着于喷墨喷头的表面,特别是,在含有高酰亚胺化率的聚酰亚胺的情况下,存在容易产生问题的问题。

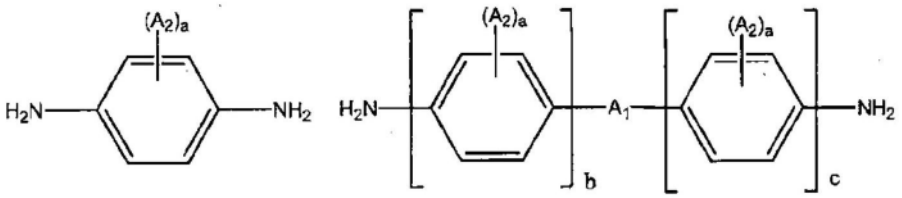
[0019] 本发明鉴于这样的情况,其目的在于,提供一种液晶取向剂以及由该液晶取向剂制造出的液晶取向膜及液晶显示元件,所述液晶取向剂的液体之间的结合性优异、涂膜性良好,在喷墨法中也能长期稳定地使用。

[0020] 用于解决问题的方案

[0021] 本发明人等进行了深入研究,结果发现如下事实,从而完成了本发明,即,例如,通过向N—甲基—2—吡咯烷酮(NMP)、γ—丁内酯(GBL)以及乙二醇单丁醚(丁基溶纤剂;BCS)中进一步引入作为不良溶剂的丁基溶纤剂乙酸酯,涂膜性良好、涂布周边部的尺寸稳定性良好,在喷墨法中也能长期稳定地使用。此外,发现该溶剂的特性特别是在溶解规定的聚酰亚胺的情况下有效,从而完成了本发明。

[0022] 实现上述目的的本发明的液晶取向剂含有下述(A)、(B)。

[0023] (A):将如下聚酰亚胺前体酰亚胺化而得到的聚酰亚胺,所述聚酰亚胺前体为含有选自下述式[1]和式[2]中的至少一种二胺的二胺成分与四羧酸成分的反应物。

[0024] 

[1]

[2]

[0025] 式中,A_1为单键、亚甲基、醚键、酯键、酰胺键、环亚己基、或碳原子数2~20的亚烷基。其中,该亚烷基的任意的—CH_2—任选地被醚基、酯基、酰胺基、环亚己基、亚苯基、脲基、氨基、或氨基甲酸酯基取代,该酰胺基、该脲基、该氨基的任意的氢原子任选地被甲基或叔丁氧基羰基取代。A_2为氟原子、或碳原子数1~5的烷基或者烷氧基,该烷基或者该烷氧基的

任意的氢原子任选地被氟原子取代,任意的碳原子任选地被由叔丁氧基羰基保护的氨基取代。多个a分别独立地为整数0～4,在A_2存在多个的情况下,A_2任选地相同或不同。b和c分别独立地为整数0～2,在b为0的情况下,c为1或2,A_1为亚烷基。

[0026] (B):含有丁基溶纤剂和丁基溶纤剂乙酸酯的有机溶剂。

[0027] 发明效果

[0028] 根据本发明,能提供一种液晶取向剂以及由该液晶取向剂制造出的液晶取向膜及液晶显示元件,所述液晶取向剂的涂膜性良好、涂布周边部的尺寸稳定性良好,在喷墨法中能长期稳定地使用。

具体实施方式

[0029] 以下,对本发明更详细地进行说明。

[0030] 本发明的液晶取向剂含有下述(A)、(B)。

[0031] (A):将如下聚酰亚胺前体酰亚胺化而得到的聚酰亚胺,所述聚酰亚胺前体为含有选自上述式[1]和式[2]中的至少一种二胺的二胺成分与四羧酸成分的反应物。

[0032] (B):含有丁基溶纤剂和丁基溶纤剂乙酸酯的有机溶剂。

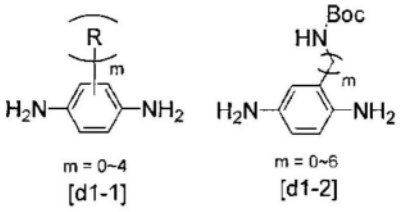
[0033] 在本发明中使用的二胺包含选自上述式[1]或[2]中的至少一种。

[0034] 在上述式[1]中,A_2优选甲基。a优选为整数0～1。

[0035] 在上述式[2]中,从提高液晶取向性的观点考虑,A_1优选单键、亚甲基、醚键、酯键、碳原子数2～10的亚烷基(其中,该亚烷基的至少一个—CH_2—被醚基或酯基取代)。

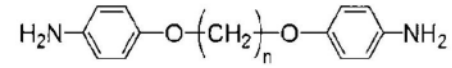
[0036] 在上述式[2]中,A_2优选甲基。a优选为整数0～1。b优选为1。c优选为整数1～2。

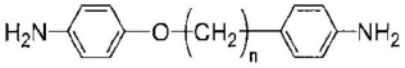
[0037] 作为上述式[1]所示的二胺和式[2]所示的二胺的更优选的具体结构,可列举出下述式[d1—1]～[d1—2]或[d2—1]～[d2—28]中的任意种结构。

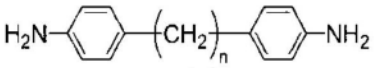
[0038] 

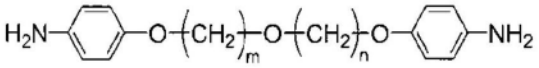
[0039] (式[d1—1]中,R为氟原子、或碳原子数1～5的烷基或者烷氧基,该烷基或者该烷氧基的任意的氢原子任选地被氟原子取代。式[d1—2]中,Boc表示叔丁氧基羰基。)

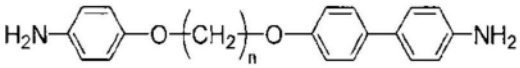
[0040]

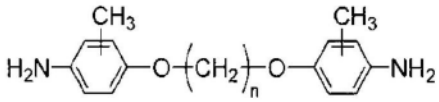

n = 1~6
[d2-1]

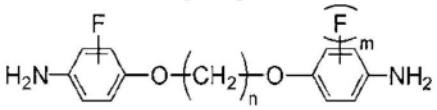

n = 1~6
[d2-2]

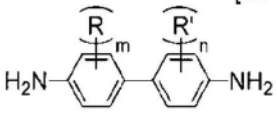

n = 1~6
[d2-3]

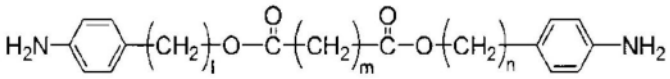

m = 1~3, n = 1~4
[d2-4]


n = 1~6
[d2-5]

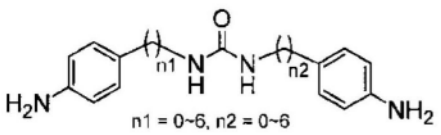

n = 1~6
[d2-6]


m = 0~1, n = 1~6
[d2-7]

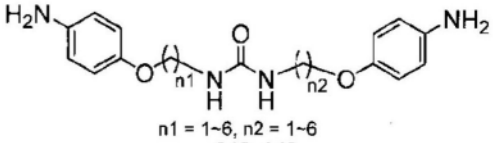

m = 0~1, n = 0~1
[d2-8]


l = 1~3, m = 1~4, n = 1~3
[d2-9]

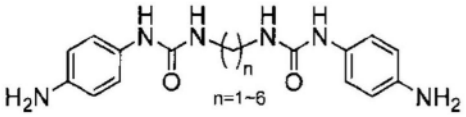
[0041] (式[d2—8]中,R、R'分别独立地为氟原子、或碳原子数1～5的烷基或者烷氧基,该烷基或者该烷氧基的任意的氢原子任选地被氟原子取代。)


n1 = 0~6, n2 = 0~6

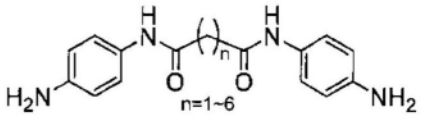
[d2-10]


n1 = 1~6, n2 = 1~6

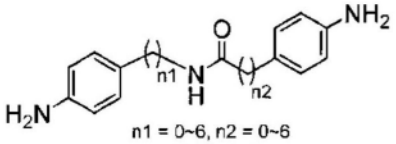
[d2-11]


n=1~6

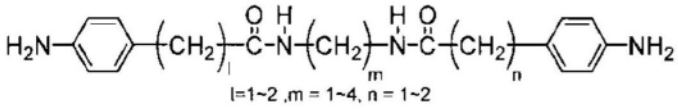
[d2-12]


n=1~6

[d2-13]

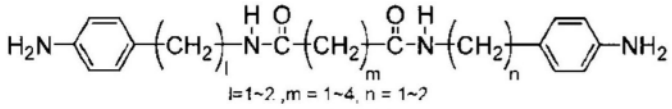

n1 = 0~6, n2 = 0~6

[d2-14]

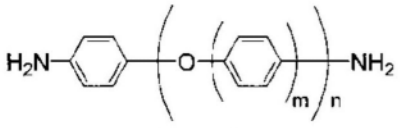

l=1~2 ,m = 1~4, n = 1~2

[d2-15]

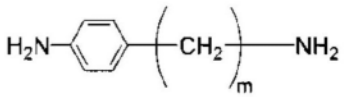
[0042]


l=1~2 ,m = 1~4, n = 1~2

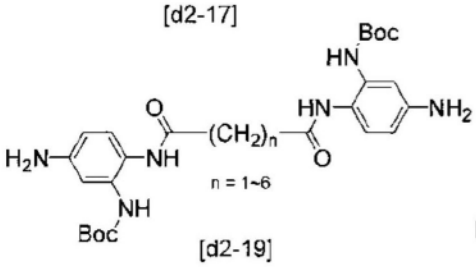
[d2-16]


m = 1~2, n = 1~4

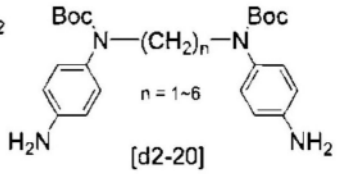
[d2-17]


m = 1~6

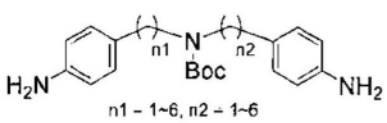
[d2-18]


n = 1~6

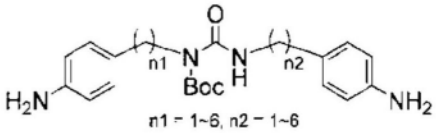
[d2-19]


n = 1~6

[d2-20]


n1 = 1~6, n2 = 1~6

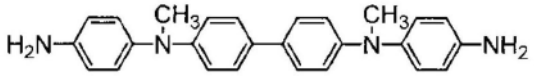
[d2-21]

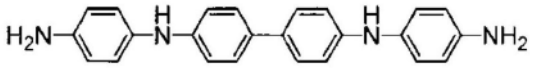

n1 = 1~6, n2 = 1~6

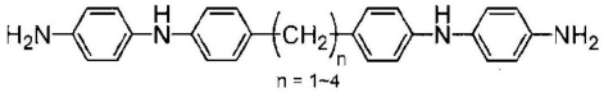
[d2-22]

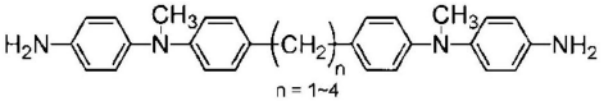
[0043] (式中,Boc表示叔丁氧基羰基。在式[d2－17]中,在m存在多个的情况下,多个m任选地相同或不同。)

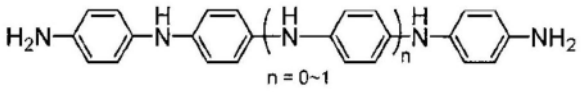
[0044]

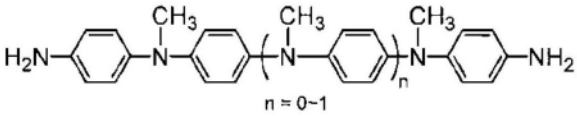

[d2-23]


[d2-24]


[d2-25]

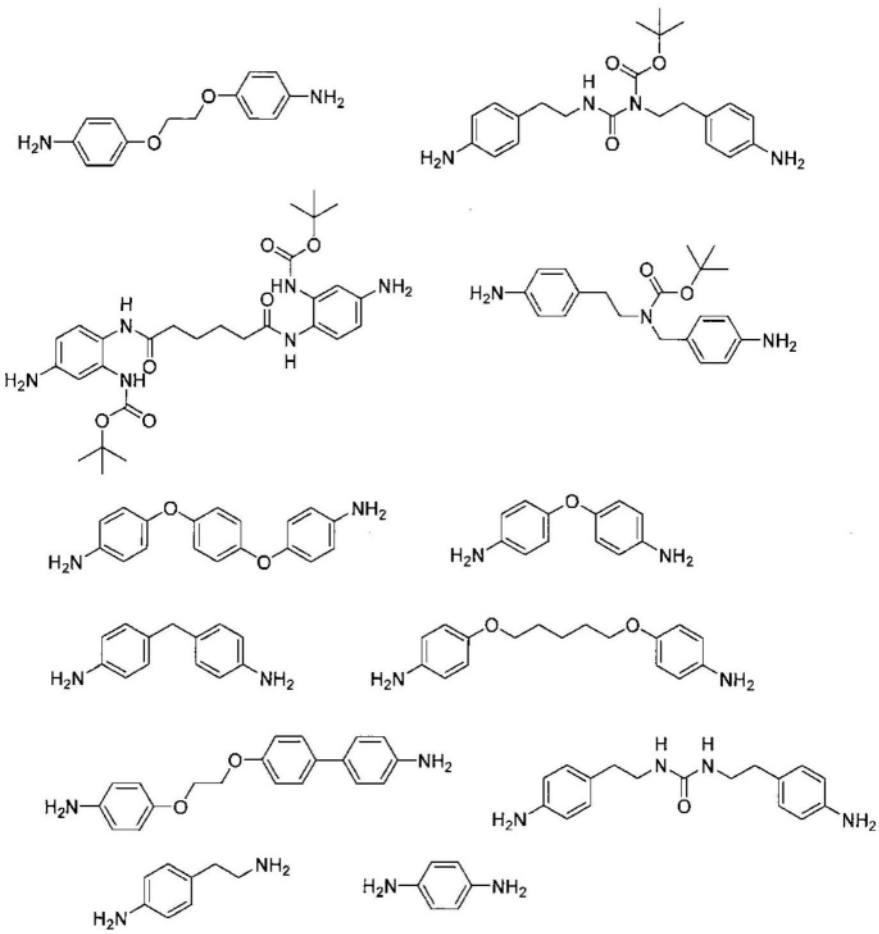

[d2-26]


[d2-27]


[d2-28]

[0045] 就上述式[1]所示的二胺和式[2]所示的二胺而言,作为进一步优选的具体结构,可列举出以下的结构。

[0046]



[0047] 上述式[1]和上述式[2]所示的二胺的含量相对于全部二胺成分1摩尔优选为50摩尔%以上,更优选为70摩尔%以上。

[0048] 在本发明中构成(A)的聚酰亚胺的二胺除了包含选自上述式[1]和[2]中的二胺以外,也可以包含下述说明的二胺。

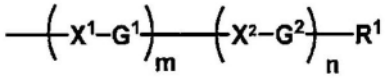
[0049] 选自上述式[1]和[2]中的二胺可以使用两种以上,也可以使用三种以上。

[0050] 其中,优选使用两种以上或三种以上选自上述式[2]中的二胺。

[0051] <具有特定侧链结构的二胺>

[0052] 具有特定侧链结构的二胺体现垂直取向性,其具有选自下述式[S1]~[S3]所示的组中的至少一种侧链结构。以下,按顺序对作为该具有特定侧链结构的第2二胺的例子的、具有式[S1]~[S3]所示的特定侧链结构的二胺进行说明。

[0053] [a]:具有下述式[S1]所示的特定侧链结构的二胺。

[0054]  [S1]

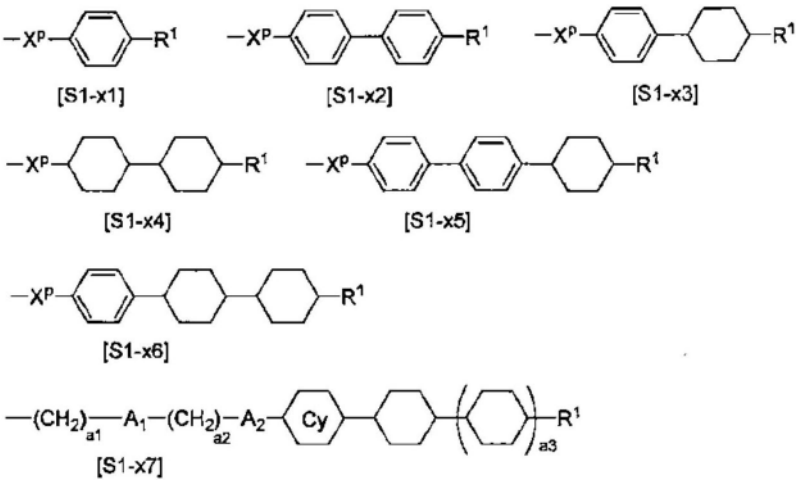
[0055] 上述式[S1]中,X^1和X^2分别独立地表示单键,$-(CH_2)_a-$(a表示整数1~15)、-CONH-、-NHCO-、-CON(CH_3)-、-NH-、-O-、-COO-、-OCO-或$-((CH_2)_{a1}-A_1)_{m1}-$。其中,a1表示整数1~15,A_1表示氧原子或-COO-,m1表示整数1~2。在m1为2的情况下,多个a1和A_1分别独立地具有上述定义。

[0056] 其中,从原料的获取性、合成的容易度的方面考虑,X^1和X^2优选分别独立地为单键、$-(CH_2)_a-$(a表示整数1~15)、-O-、$-CH_2O-$或-COO-,更优选为单键、$-(CH_2)_a-$(a表示整数1~10)、-O-、$-CH_2O-$或-COO-。

[0057] 此外,上述式[S1]中,G^1和G^2分别独立地表示选自由碳原子数6~12的二价芳香族基团和碳原子数3~8的二价脂环式基团构成的组中的二价环状基团。该环状基团上的任意的氢原子任选地被碳原子数1~3的烷基、碳原子数1~3的烷氧基、碳原子数1~3的含氟烷基、碳原子数1~3的含氟烷氧基或氟原子取代。m和n分别独立地表示整数0~3,m和n的合计为1~6,优选为1~4。

[0058] 此外,上述式[S1]中,R^1表示碳原子数1~20的烷基、碳原子数1~20的烷氧基或碳原子数2~20的烷氧基烷基。形成R^1的任意的氢原子任选地被氟原子取代。其中,作为碳原子数6~12的二价芳香族基团的例子,可列举出:亚苯基、联苯结构、亚萘基等。此外,作为碳原子数3~8的二价脂环式基团的例子,可列举出环亚戊基、环亚己基等。

[0059] 因此,作为上述式[S1]的优选的具体例子,可列举出下述式[S1-x1]~[S1-x7]。

[0060] 

[0061] 上述式[S1-x1]~[S1-x7]中,R^1与上述式[S1]的情况相同。X^p表示$-(CH_2)_a-$(a表示

整数1～15)、-CONH-、-NHCO-、-CON(CH_3)-、-NH-、-O-、-CH_2O-、-CH_2OCO-、-COO-或-OCO-。A_1表示氧原子或-COO-＊(带有“＊”的键合键与$(CH_2)_{a2}$键合)。A_2表示氧原子或＊-COO-(带有“＊”的键合键与$(CH_2)_{a2}$键合)。a_3表示整数0或1,a_1和a_2分别独立地表示整数2～10。Cy表示1,4-环亚已基或1,4-亚苯基。

[0062] [b]:具有下述式[S2]所示的特定侧链结构的二胺。

[0063] $-x^3-R^2$ [S2]

[0064] 上述式[S2]中,X^3表示单键、-CONH-、-NHCO-、-CON(CH_3)-、-NH-、-O-、-CH_2O-、-COO-或-OCO-。其中,从液晶取向剂的液晶取向性的方面考虑,X^3优选-CONH-、-NHCO-、-O-、-CH_2O-、-COO-或-OCO-。

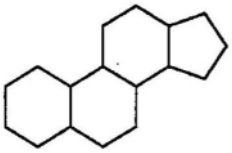
[0065] 此外,上述式[S2]中,R^2表示碳原子数1～20的烷基或碳原子数2～20的烷氧基烷基。形成R^2的任意的氢原子任选地被氟原子取代。其中,从液晶取向剂的液晶取向性的方面考虑,R^2优选碳原子数3～20的烷基或碳原子数2～20的烷氧基烷基。

[0066] 作为式[S2]的优选的具体例子,X^3为-O-、-CH_2O-、-COO-或-OCO-中的任意种,优选R^2为碳原子数3～20的烷基或碳原子数2～20的烷氧基烷基的情况,进一步优选R^2为碳原子数3～20的烷基的情况,形成R^2的任意的氢原子任选地被氟原子取代。

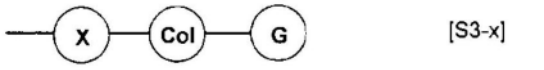
[0067] [c]:具有下述式[S3]所示的特定侧链结构的二胺。

[0068] $-X^4-R^3$ [S3]

[0069] 上述式[S3]中,X^4表示-CONH-、-NHCO-、-O-、-CH_2O-、-COO-或-OCO-。R^3表示具有甾体骨架的结构。在此,甾体骨架具有三个六元环和一个五元环键合而成的下述式(st)所示的骨架。需要说明的是,该甾体骨架所具有的环也可以具有双键。

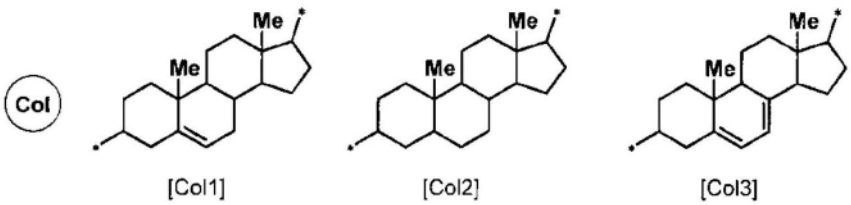
[0070]  (st)

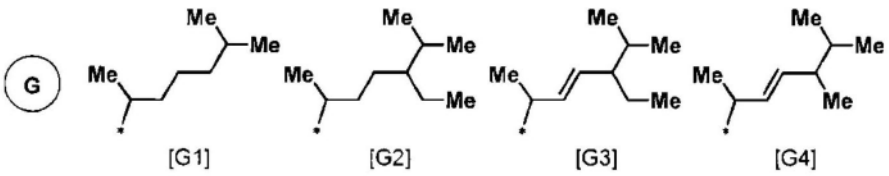
[0071] 作为上述式[S3]的例子,可列举出下述式[S3-x]。Me表示甲基。





[0072]





[0073] 上述式[S3—x]中,X表示上述式[X1]、[X2]或[X3]。此外,Col表示上述式[Col1]～

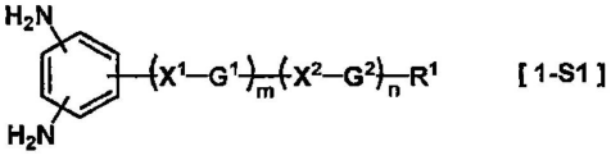
[Col3]中的任意种,G表示上述式[G1]~[G4]中的任意种。*表示键合键。

[0074] 作为上述式[S3—x]中的X、Col以及G的优选的组合的例子,例如,可列举出下述的组合。即,[X1]、[Col1]以及[G1];[X1]、[Col1]以及[G2];[X1]、[Col2]以及[G1];[X1]、[Col2]以及[G2];[X1]、[Col3]以及[G2];[X1]、[Col3]以及[G1];[X2]、[Col1]以及[G2];[X2]、[Col2]以及[G2];[X2]、[Col2]以及[G1];[X2]、[Col3]以及[G2];[X2]、[Col1]以及[G1];[X3]、[Col2]以及[G1];[X3]、[Col2]以及[G2];[X3]、[Col2]以及[G3]。

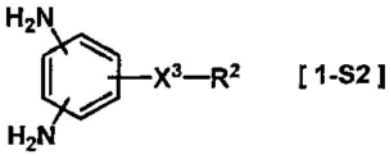
[0075] 此外,作为上述式[S3]的具体的,可列举出:从日本特开平4—281427号公报的第[0024]段所记载的甾体化合物去除羟基(hydroxy group)而成的结构;从该公报的第[0030]段所记载的甾体化合物去除酸氯化物基而成的结构;从该公报的第[0038]段所记载的甾体化合物去除氨基而成的结构;从该公报的第[0042]段的甾体化合物去除卤素原子而成的结构;以及日本特开平8—146421的第[0018]~[0022]段所记载的结构等。

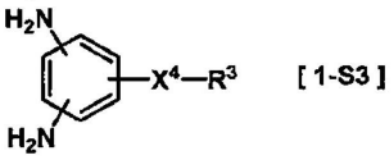
[0076] 需要说明的是,作为甾体骨架的代表例,可列举出胆固醇(上述式[S3—x]中的[Col1]和[G2]的组合),但也可以利用不含该胆固醇的甾体骨架。即,作为具有甾体骨架的二胺,例如可列举出3,5—二氨基苯甲酸胆甾烷基酯等,也可以设为不含具有该胆固醇骨架的二胺的二胺成分。此外,作为具有特定侧链结构的二胺,也可以利用二胺与侧链的连结位置不含酰胺键的二胺。在本实施方式中,即使利用不含具有胆固醇骨架的二胺的二胺成分,也能提供能得到能长期确保高电压保持率的液晶取向膜、液晶显示元件的液晶取向剂。

[0077] 需要说明的是,具有上述式[S1]~[S3]所示的侧链结构的二胺分别由下述式[1—S1]~[1—S3]的结构表示。



[0078]



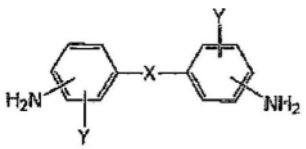


[0079] 上述式[1—S1]中,X^1、X^2、G^1、G^2、R^1、m和n与上述式[S1]中的情况相同。上述式[1—S2]中,X^3和R^2与上述式[S2]中的情况相同。上述式[1—S3]中,X^4和R^3与上述式[S3]中的情况相同。

[0080] (体现垂直取向性的具有二侧链型的特定侧链结构的二胺)

[0081] 体现垂直取向性的具有二侧链型的特定侧链结构的二胺例如由下述式[N1]表示。

[0082]



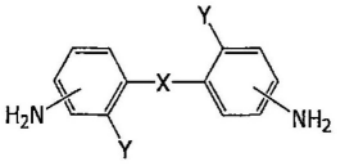
[N1]

[0083] 上述式[N1]中,X表示单键、—O—、—C$(CH_3)_2$—、—NH—、—CO—、—NHCO—、—

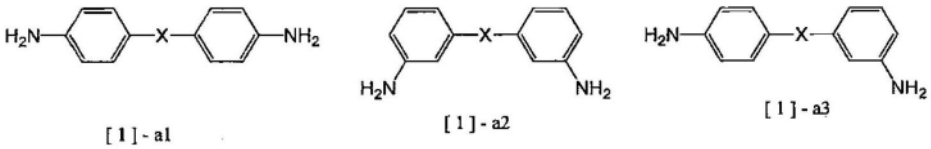
COO—、—$(CH_2)_m$—、—SO_2—或由它们的任意的组合构成的二价有机基团。其中,X优选单键、—O—、—NH—、或—O—$(CH_2)_m$—O—。作为“它们的任意的组合”的例子,可列举出:—O—$(CH_2)_m$—O—、—O—$C(CH_3)_2$—、—CO—$(CH_2)_m$—、—NH—$(CH_2)_m$—、—SO_2—$(CH_2)_m$—、—CONH—$(CH_2)_m$—、—CONH—$(CH_2)_m$—NHCO—、—COO—$(CH_2)_m$—OCO—、—NH—$(CH_2)_m$—NH—、—SO_2—$(CH_2)_m$—SO_2—等。m表示整数1～8。

[0084] 此外,上述式[N1]中,两个Y分别独立地表示选自上述式[S1]～[S3]所示的侧链结构中的一价基团。

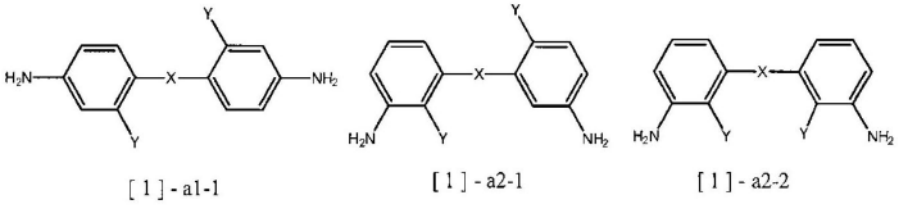
[0085] 此外,上述式[N1]中,Y相对于X的位置可以为间位也可以为邻位,优选邻位为好。即,上述式[N1]优选为下述式[1']。

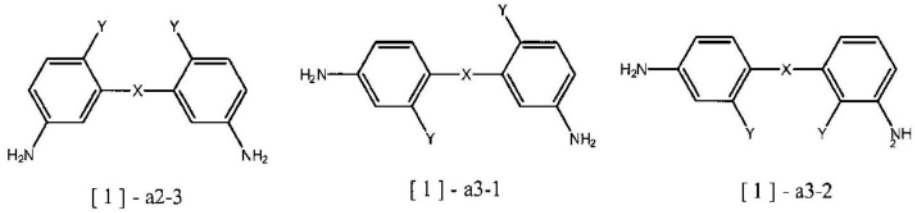
[0086]  [1']

[0087] 此外,上述式[N1]中,两个氨基(—NH_2)的位置可以为苯环上的任意处位置,优选下述式[1]—a1～[1]—a3所示的位置,更优选下述式[1]—a1的位置。下述式中,X与上述式[N1]中的情况相同。需要说明的是,下述式[1]—a1～[1]—a3说明两个氨基的位置,省略在上述式[N1]中表示的Y的表记。

[0088] 
[1]-a1 [1]-a2 [1]-a3

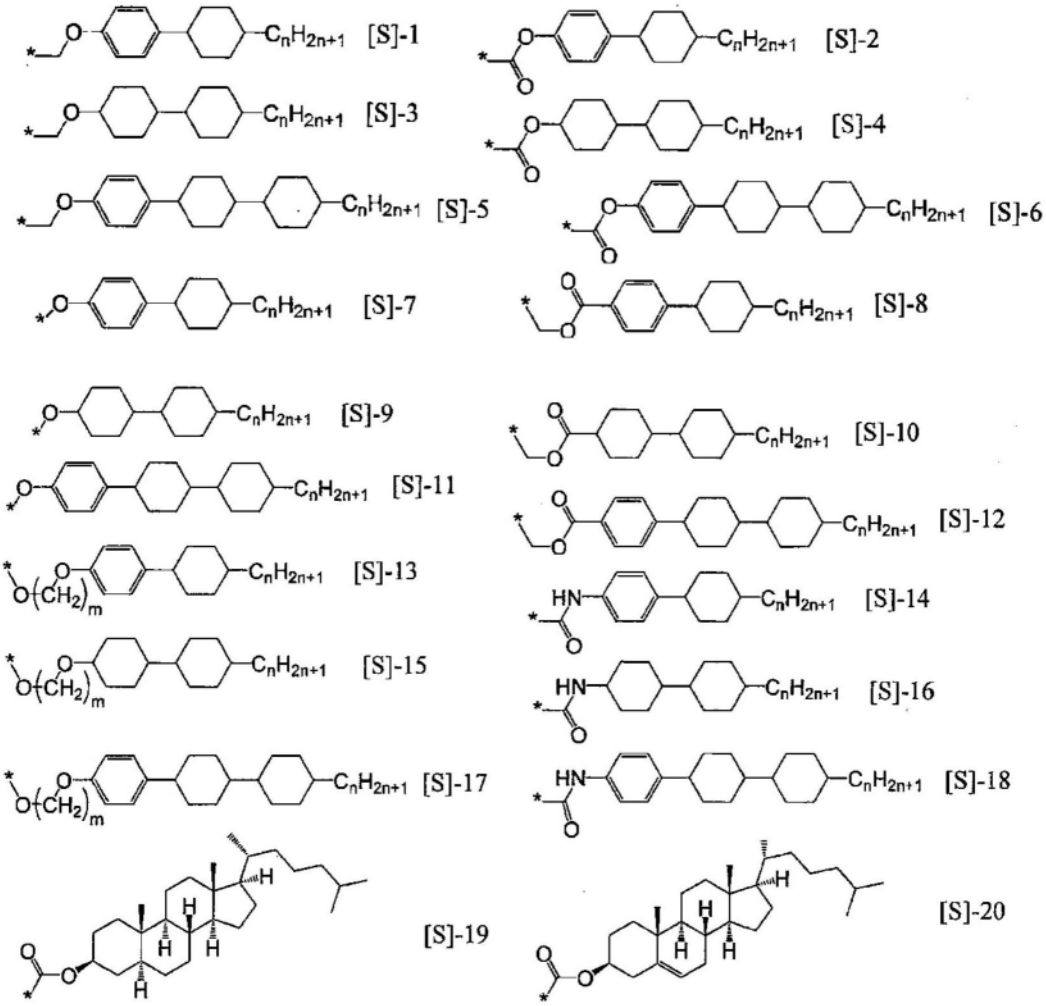
[0089] 因此,若基于上述式[1']和[1]—a1～[1]—a3,则上述式[N1]优选选自由下述式[1]—a1—1～[1]—a3—2构成的组中的任意种结构,更优选下述式[1]—a1—1所示的结构。下述式中,X和Y分别与式[N1]中的情况相同。

[0090] 
[1]-a1-1 [1]-a2-1 [1]-a2-2


[1]-a2-3 [1]-a3-1 [1]-a3-2

[0091] 此外,作为上述式[S1]～[S3]的例子,可列举出下述式[S]—1～[S]—20。其中,作为上述式[S1]的例子,优选下述式[S]—1～[S]—4、[S]—8或[S]—10。需要说明的是,下述式中,*表示与上述式[1]、[1']和[1]—a1～[1]—a3中的苯基的键合位置。此外,在[S]—1～[S]—20中,n为整数1～20,m为整数1～6。

[0092]



[0093] <其他二胺:具有光反应性侧链的二胺>

[0094] 本实施方式的二胺成分也可以含有具有光反应性侧链的二胺作为其他二胺。通过二胺成分含有具有光反应性侧链的二胺,能向特定聚合物、其以外的聚合物中引入光反应性侧链。

[0095] 具有光反应性侧链的二胺的具体例子例如可列举出日本再公表专利公报2016/140328号公报的第[0124]~[0132]段所记载的二胺,但并不限定于此。

[0096] 这些具有光反应性侧链的二胺可以单独使用一种或混合使用两种以上。根据制成液晶取向膜时的液晶取向性、预倾角、电压保持特性、蓄积电荷等特性、制成液晶显示元件时的液晶的响应速度等,单独使用一种或混合使用两种以上,此外,在混合使用两种以上的情况下其比例等适当调整即可。

[0097] 在本实施方式中,在二胺成分包含光反应性侧链二胺的情况下,该光反应性侧链二胺优选为全部二胺成分的10~70摩尔%,更优选为10~60摩尔%。

[0098] <其他二胺:上述以外的二胺>

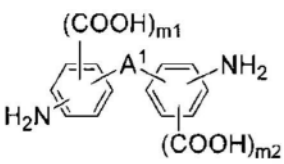
[0099] 可以包含于用于得到特定聚合物的二胺成分的其他二胺不限定于具有上述光反应性侧链的二胺等。

[0100] 在制造聚酰亚胺前体和/或聚酰亚胺的情况下,可以并用上述的二胺以外的其他二胺作为二胺成分。具体而言,除了下述二胺以外,可列举出再公表专利公报WO2016/

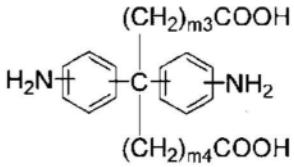
140328号公报的第[0135]段所记载的二胺。

[0101] 4,4'－二氨基偶氮苯或二氨基二苯乙炔(diaminotolane)等具有光取向性基团的二胺;4,4'－二氨基二苯基胺、4,4'－二氨基二苯基甲基胺、2,4－二氨基苯酚、3,5－二氨基苯酚、3,5－二氨基苯甲醇、2,4－二氨基苯甲醇、4,6－二氨基间苯二酚;4,4'－二氨基－3,3'－二羟基联苯、2,4－二氨基苯甲酸、2,5－二氨基苯甲酸、3,5－二氨基苯甲酸以及下述式(3b－1)～式(3b－4)所示的二胺等具有羧基的二胺;4－(2－(甲基氨基)乙基)苯胺、1－(4－氨基苯基)－1,3,3－三甲基－1H－茚满－5－胺、1－(4－氨基苯基)－2,3－二氢－1,3,3－三甲基－1H－茚－6－胺;甲基丙烯酸2－(2,4－二氨基苯氧基)乙酯、2,4－二氨基－N,N－二烯丙基苯胺;1,3－双(3－氨基丙基)－四甲基二硅氧烷、下述式(Ds－1)所示的二胺等具有硅氧烷键的二胺;下述式(Ox－1)～(Ox－2)所示的二胺、2,6－二氨基吡啶、3,4－二氨基吡啶、2,4－二氨基嘧啶、3,6－二氨基咔唑、N－甲基－3,6－二氨基咔唑、1,4－双－(4－氨基苯基)－哌嗪、3,6－二氨基吖啶、N－乙基－3,6－二氨基咔唑、N－苯基－3,6－二氨基咔唑、下述式(z－1)～式(z－18)所示的二胺等具有杂环结构的二胺;间苯二甲胺、1,3－丙二胺、四亚甲基二胺、五亚甲基二胺、六亚甲基二胺、1,3－双(氨基甲基)环己烷、1,4－二氨基环己烷、4,4'－亚甲基双(环己基胺)等。

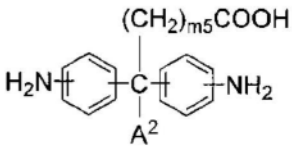
[0102]



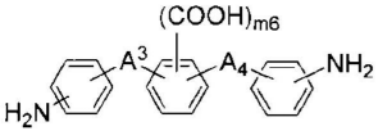
(3b-1)



(3b-2)



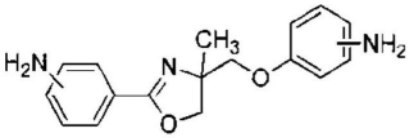
(3b-3)



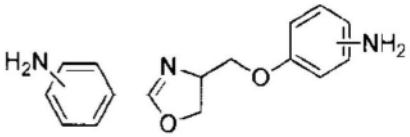
(3b-4)

[0103] (上述(3b－1)中,A^1表示单键、－CH_2－、－C_2H_4－、－C(CH_3)$_2$－、－CF_2－、－C(CF_3)$_2$－、－O－、－CO－、－NH－、－N(CH_3)－、－CONH－、－NHCO－、－CH_2O－、－OCH_2－、－COO－、－OCO－、－CON(CH_3)－或－N(CH_3)CO－,m1和m2分别独立地表示整数0～4,并且m1+m2表示整数1～4。式(3b－2)中,m3和m4分别独立地表示整数1～5。式(3b－3)中,A^2表示碳原子数1～5的直链或支链烷基,m5表示整数1～5。式(3b－4)中,A^3和A^4分别独立地表示单键、－CH_2－、－C_2H_4－、－C(CH_3)$_2$－、－CF_2－、－C(CF_3)$_2$－、－O－、－CO－、－NH－、－N(CH_3)－、－CONH－、－NHCO－、－CH_2O－、－OCH_2－、－COO－、－OCO－、－CON(CH_3)－或－N(CH_3)CO－,m6表示整数1～4。)

[0104]

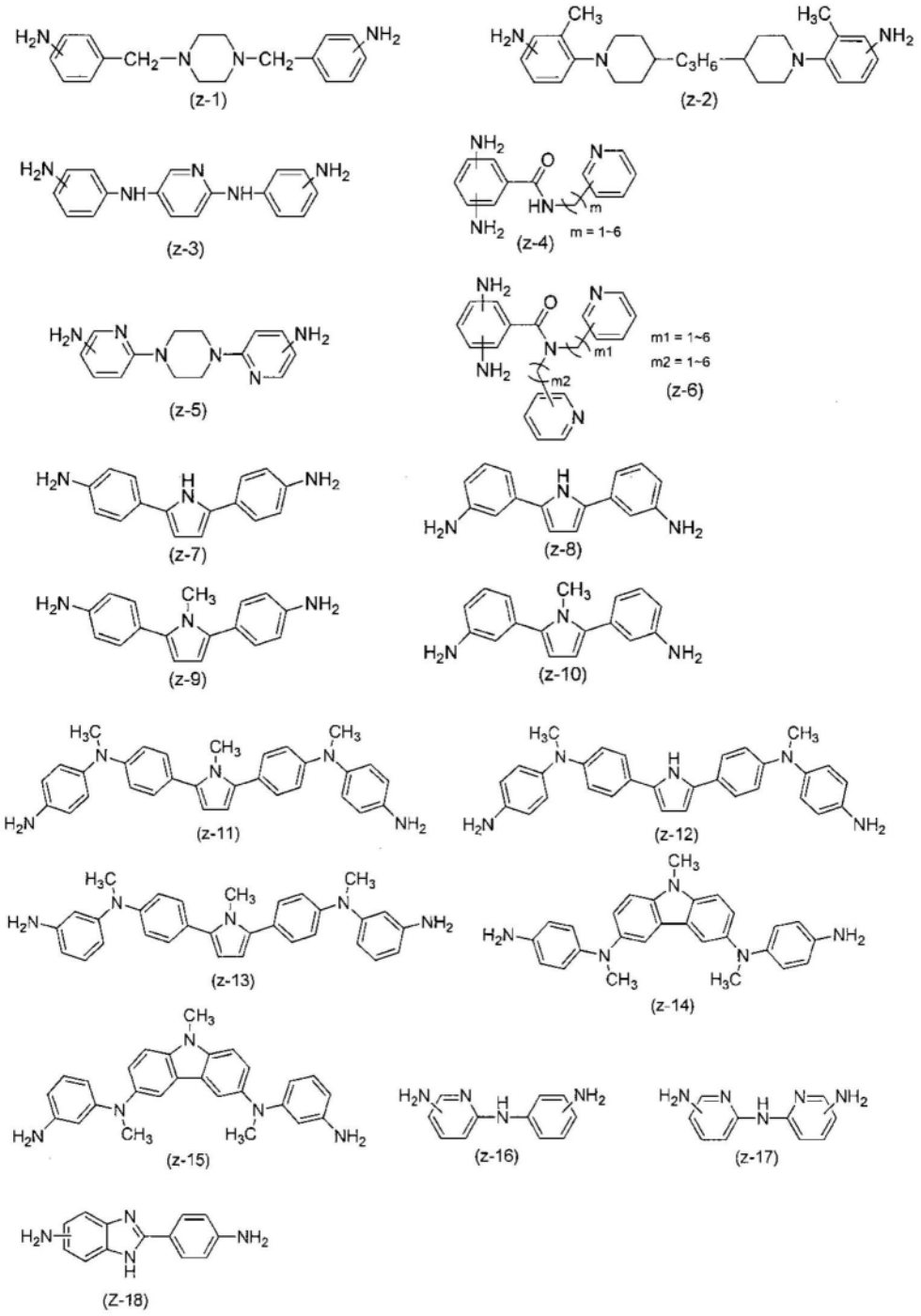


(Ox-1)



(Ox-2)

[0105]



[0106] 上述其他二胺也可以根据制成液晶取向膜时的液晶取向性、预倾角、电压保持特性、蓄积电荷等特性,使用一种或混合使用两种以上。

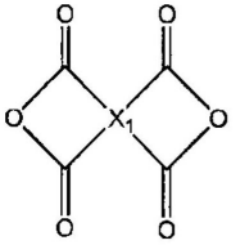
[0107] 在将本发明的液晶取向膜用于IPS方式、FFS方式的液晶显示元件的情况下,构成本发明中的(A)的聚酰亚胺的二胺优选不使用具有碳原子数6以上的侧链基团的二胺。作为具有碳原子数6以上的侧链基团的二胺,可列举出具有上述特定侧链结构的二胺、上述体现垂直取向性的具有二侧链型的特定侧链结构的二胺。

[0108] ＜聚酰亚胺＞

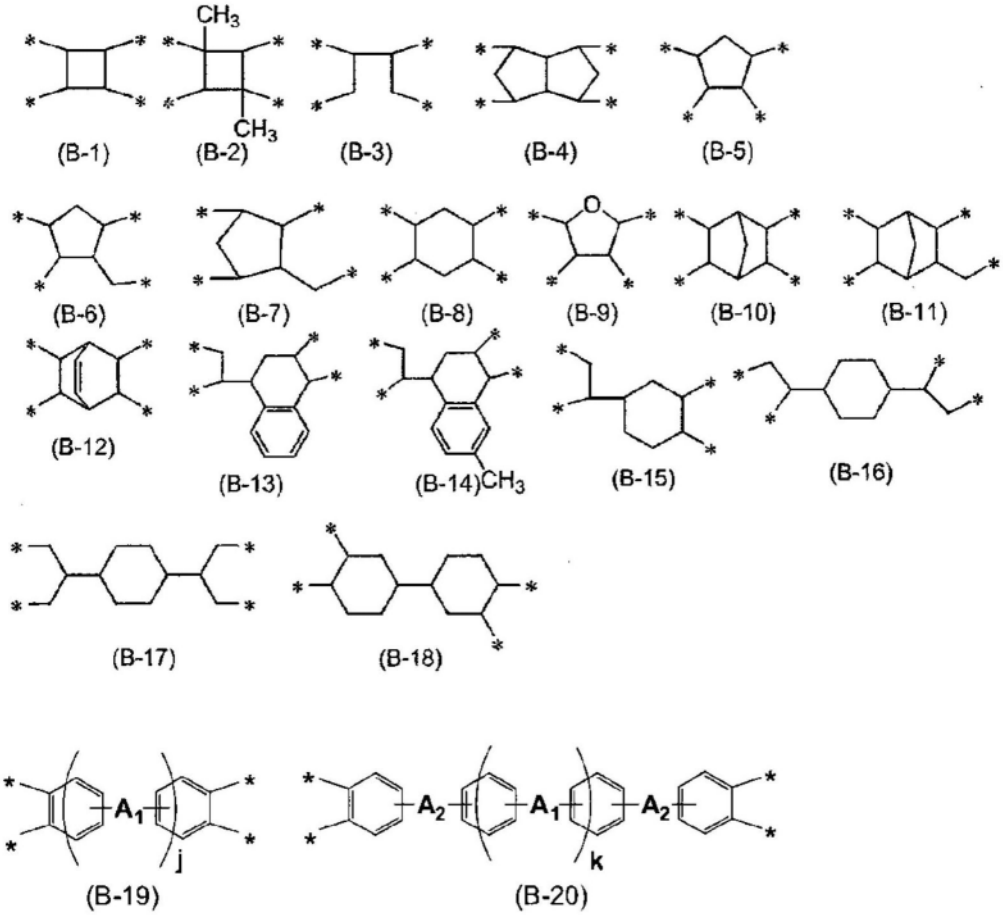
[0109] 本发明的聚酰亚胺是将如下聚酰亚胺前体酰亚胺化而得到的,所述聚酰亚胺前体为上述二胺与四羧酸成分的反应物。

[0110] ＜四羧酸成分＞

[0111] 作为用于得到本发明的聚酰亚胺的四羧酸成分，可以使用下述式[3]所示的四羧酸二酐、或其衍生物(四羧酸、四羧酸二卤化物、四羧酸二烷基酯、或四羧酸二烷基酯二卤化物)(将它们总称为特定四羧酸)。

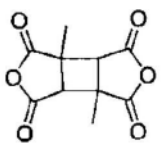
[0112]  [3]

[0113] (式[3]中，X_1为选自下述式(B—1)～(B—20)中的任意式。特别是，X_1优选为(B—1)、(B—2)、(B—3)中的任意式。

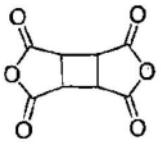
[0114] 

[0115] (式中，j和k为整数0或1，A_1和A_2分别独立地表示单键、—O—、—CO—、—COO—、亚苯基、磺酰基、或酰胺基。在上述式(B—20)中，两个A_2彼此任选地相同或不同。式中，＊表示键合键。)

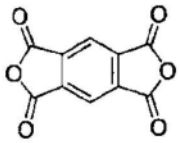
[0116] 作为特定四羧酸的具体例子，除了以下的特定四羧酸以外，可列举出：2,3,3',4—联苯四羧酸二酐、3,3',4,4'—联苯四羧酸二酐、2,2',3,3'—联苯四羧酸二酐、双(3,4—二羧基苯基)醚二酐、3,3',4,4'—二苯甲酮四羧酸二酐、3,3',4,4'—二苯基砜四羧酸二酐。



CA-1

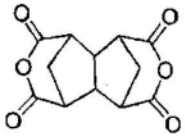


CA-2

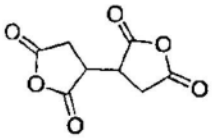


CA-3

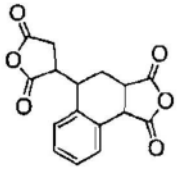
[0117]



CA-4



CA-5



CA-6

[0118] 特定四羧酸在全部四羧酸成分100摩尔%中优选为50～100摩尔%。其中,更优选为70～100摩尔%。进一步优选为80～100摩尔%。

[0119] 特定四羧酸也可以根据在特定聚合物的溶剂中的溶解性、液晶取向剂的涂布性、制成液晶取向膜的情况下的液晶的取向性、电压保持率、蓄积电荷等特性,使用一种或混合使用两种以上。

[0120] 作为用于得到本发明的聚酰亚胺的四羧酸成分,也可以含有上述特定四羧酸以外的四羧酸(以下,也称为其他四羧酸)。

[0121] 作为其他四羧酸,可列举出:以下所示的四羧酸化合物、四羧酸二酐、四羧酸二卤化物化合物、四羧酸二烷基酯化合物或四羧酸二烷基酯二卤化物化合物。

[0122] 即,作为其他四羧酸,可列举出:1,2,5,6—萘四羧酸二酐、1,4,5,8—萘四羧酸二酐、1,2,5,6—萘四羧酸二酐、双(3,4—二羧基苯基)甲烷二酐、2,2—双(3,4—二羧基苯基)丙烷二酐、1,1,1,3,3,3—六氟—2,2—双(3,4—二羧基苯基)丙烷二酐、双(3,4—二羧基苯基)二甲基硅烷二酐、双(3,4—二羧基苯基)二苯基硅烷二酐、2,3,4,5—吡啶四羧酸二酐、2,6—双(3,4—二羧基苯基)吡啶二酐、3,4,9,10—苝四羧酸二酐或1,3—二苯基—1,2,3,4—环丁烷四羧酸二酐等。

[0123] 其他四羧酸也可以根据在特定聚合物的溶剂中的溶解性、液晶取向剂的涂布性、制成液晶取向膜的情况下的液晶取向性、电压保持率、蓄积电荷等特性,使用一种或混合使用两种以上。

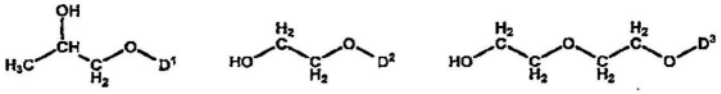
[0124] ＜聚酰亚胺的制造方法＞

[0125] 本发明的聚酰亚胺通过使上述说明的二胺成分与四羧酸成分反应的方法而得到。作为该方法,例如,可列举出使由一种或多种二胺构成的二胺成分与选自由四羧酸二酐及其四羧酸的衍生物构成的组中的至少一种四羧酸成分反应而得到聚酰胺酸的方法。具体而言,可使用使伯二胺或仲二胺与四羧酸二酐缩聚而得到聚酰胺酸的方法。

[0126] 为了得到聚酰胺酸烷基酯,可使用如下方法:使将羧酸基进行二烷基酯化而得的四羧酸与伯二胺或仲二胺缩聚的方法;使将羧酸基进行卤素化而得的四羧酸二卤化物与伯二胺或仲二胺缩聚的方法;或将聚酰胺酸的羧基变换为酯的方法。为了得到聚酰亚胺,可使用使上述的聚酰胺酸或聚酰胺酸烷基酯闭环而制成聚酰亚胺的方法。

[0127] 二胺成分与四羧酸成分的反应通常在溶剂中进行。作为此时使用的溶剂,只要溶解生成的聚酰亚胺前体,就没有特别限定。作为在此的溶剂的例子,可列举出:N—甲基—

2—吡咯烷酮、N—乙基—2—吡咯烷酮、γ—丁内酯、N,N—二甲基甲酰胺、N,N—二甲基乙酰胺、二甲基亚砜以及1,3—二甲基—2—咪唑啉酮等。此外,在聚酰亚胺前体的溶剂溶解性高的情况下,可以使用甲基乙基酮、环己酮、环戊酮、4—羟基—4—甲基—2—戊酮或下述式[D—1]~[D—3]所示的溶剂等。

[0128] 

[D—1] [D—2] [D—3]

[0129] 式[D—1]中,D^1表示碳原子数1~3的烷基。式[D—2]中,D^2表示碳原子数1~3的烷基。式[D—3]中,D^3表示碳原子数1~4的烷基。

[0130] 这些溶剂可以单独使用一种或混合使用两种以上。即使为不溶解聚酰亚胺前体的溶剂,只要在生成的聚酰亚胺前体不析出的范围内,也可以混合至上述溶剂中使用。此外,溶剂中的水分会阻碍聚合反应,进而成为使生成的聚酰亚胺前体水解的原因,因此溶剂优选使用经脱水干燥的溶剂。

[0131] 在使二胺成分与四羧酸成分在溶剂中反应时,可列举出如下方法:对将二胺成分分散或者溶解于溶剂而成的溶液进行搅拌,将四羧酸成分直接、或分散或者溶解于溶剂中来添加的方法;反之向将四羧酸成分分散或者溶解于溶剂而成的溶液中添加二胺成分的方法;交替添加二胺成分和四羧酸成分的方法等,可以使用这些中的任意种方法。此外,在分别使用多种二胺成分或四羧酸成分进行反应的情况下,可以在预先混合的状态下反应,也可以单独地依次反应,也可以进一步使单独地反应而成的低分子量物进行混合反应而制成聚合物。

[0132] 使二胺成分与四羧酸成分缩聚的温度可以选择—20~150℃的任意的温度,优选为—5~100℃的范围。反应可以以任意的浓度进行,但若浓度过低则不易得到高分子量的聚合物,若浓度过高则反应液的粘性变得过高而难以进行均匀的搅拌。因此,浓度优选为1~50质量%,更优选为5~30质量%。也可以是反应初期以高浓度进行,之后追加溶剂。

[0133] 在聚酰亚胺前体的聚合反应中,二胺成分的合计摩尔数与四羧酸成分的合计摩尔数之比优选为0.8~1.2。与通常的缩聚反应同样,该摩尔比越接近1.0,生成的聚酰亚胺前体的分子量越大。

[0134] 聚酰亚胺为使上述聚酰亚胺前体闭环而得到的聚酰亚胺,在该聚酰亚胺中,酰胺酸基的闭环率(也称为酰亚胺化率)未必需要为100%,可以根据用途、目的来任意调整。从降低显示不良的发生率的观点考虑,作为在本发明中使用的特定聚合物的聚酰亚胺的酰亚胺化率优选为20%~100%,更优选为50%~99%,进一步优选为70%~95%。作为使聚酰亚胺前体酰亚胺化的方法,可列举出:直接加热聚酰亚胺前体的溶液的热酰亚胺化、或向聚酰亚胺前体的溶液中添加催化剂的催化剂酰亚胺化。

[0135] 在溶液中使聚酰亚胺前体热酰亚胺化的情况下的温度为100~400℃,优选为120~250℃,优选一边将通过酰亚胺化反应而生成的水去除至体系外一边进行的方法。聚酰亚胺前体的催化剂酰亚胺化通过如下方式进行:向聚酰亚胺前体的溶液中添加碱性催化剂和酸酐,在—20~250℃下,优选在0~180℃下进行搅拌。

[0136] 碱性催化剂的量为酰胺酸基的0.5~30摩尔倍,优选为2~20摩尔倍,酸酐的量为酰胺酸基的1~50摩尔倍,优选为3~30摩尔倍。作为碱性催化剂,可列举出:吡啶、三乙基

胺、三甲基胺、三丁基胺、三辛基胺等。其中,吡啶具有使反应进行的适度的碱性,因此优选。作为酸酐,可列举出:乙酸酐、苯偏三酸酐、苯均四酸酐(pyromellitic anhydride)等。特别是,若使用乙酸酐,则反应结束后的提纯变得容易,因此优选。基于催化剂酰亚胺化的酰亚胺化率可以通过调节催化剂量和反应温度、反应时间来控制。

[0137] 在从聚酰亚胺的反应溶液中回收生成的聚酰亚胺的情况下,将反应溶液投入溶剂中使其沉淀即可。作为用于沉淀的溶剂,可列举出:甲醇、乙醇、异丙醇、丙酮、己烷、丁基纤维素、庚烷、甲基乙基酮、甲基异丁基酮、甲苯、苯、水等。投入溶剂中使其沉淀的聚合物过滤而回收后,可以在常压或者减压下、或常温或者加热来干燥。此外,当反复进行2~10次使沉淀回收到的聚合物再溶解于溶剂,再沉淀回收的操作时,能减少聚合物中的杂质。作为此时的溶剂,例如,可列举出:醇类、酮类、烃等。当使用选自其中的三种以上的溶剂时,提纯的效率进一步提高,因此优选。

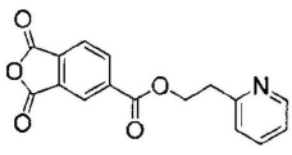
[0138] <末端修饰剂>

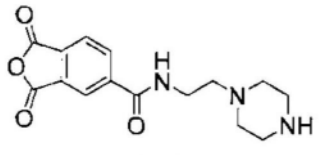
[0139] 合成本发明中的聚酰亚胺前体、聚酰亚胺时,也可以与如上所述合成四羧酸衍生物成分和二胺成分一起,使用适当的末端修饰剂来合成末端修饰型的聚合物。末端修饰型的聚合物具有如下效果:通过涂膜而得到的液晶取向膜的膜硬度提高、密封剂与液晶取向膜的密合特性提高。

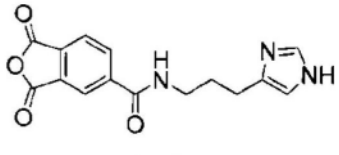
[0140] 作为本发明中的聚酰亚胺前体、聚酰亚胺的末端的例子,可列举出:氨基、羧基、酸酐基、异氰酸酯基、硫代异氰酸酯基或它们的衍生物。氨基、羧基、酸酐基、异氰酸酯基、硫代异氰酸酯可以通过通常的缩合反应来得到,上述衍生物例如可以通过使用以下的末端修饰剂,对末端进行修饰来得到。

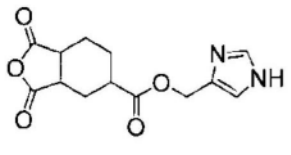
[0141] 作为末端修饰剂,例如可列举出:乙酸酐、马来酸酐、纳迪克酸酐、苯二甲酸酐、衣康酸酐、环己烷二羧酸酐、3-羟基苯二甲酸酐、苯偏三酸酐、下述式(m-1)~(m-6)所示的化合物、3-(3-三甲氧基硅烷基)丙基)-3,4-二氢呋喃-2,5-二酮、4,5,6,7-四氟异苯并呋喃-1,3-二酮、4-乙炔基苯二甲酸酐等酸一酐;二碳酸二叔丁酯、二碳酸二烯丙基酯等二碳酸二酯化合物;丙烯酰氯、甲基丙烯酰氯、氯烟酸等氯羰基化合物;苯胺、2-氨基苯酚、3-氨基苯酚、4-氨基水杨酸、5-氨基水杨酸、6-氨基水杨酸、2-氨基苯甲酸、3-氨基苯甲酸、4-氨基苯甲酸、环己基胺、正丁基胺、正戊基胺、正己基胺、正庚基胺、正辛基胺等单胺化合物;乙基异氰酸酯、苯基异氰酸酯、萘基异氰酸酯等单异氰酸酯化合物;异硫氰酸乙酯、异硫氰酸烯丙基酯等硫代异氰酸酯化合物等。

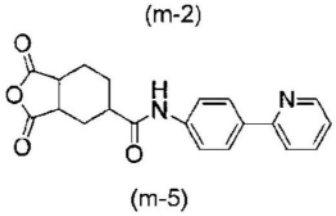
[0142]

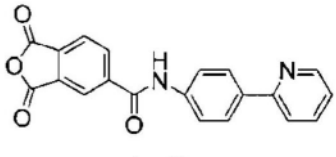

(m-1)


(m-2)


(m-3)


(m-4)


(m-5)


(m-6)

[0143] 末端修饰剂的使用比例相对于使用的二胺成分的合计100摩尔份优选设为0.01~20摩尔份,更优选设为0.01~10摩尔份。

[0144] ＜液晶取向剂＞

[0145] 本发明的液晶取向剂含有上述的聚酰亚胺(也称为特定聚合物),也可以含有两种以上不同结构的聚合物。此外,除了含有聚合物以外,也可以含有其他聚合物。作为聚合物的形式,可列举出:聚酰胺酸、聚酰亚胺、聚酰胺酸酯、聚酯、聚酰胺、聚脲、聚有机硅氧烷、纤维素衍生物、聚缩醛、聚苯乙烯或其衍生物、聚(苯乙烯－苯基马来酰亚胺)衍生物、聚(甲基)丙烯酸酯等。在本发明的液晶取向剂含有其他聚合物的情况下,特定聚合物相对于全部聚合物成分的比例优选为5质量％以上,例如为5～95质量％。

[0146] 其中,从提高液晶取向性的观点考虑,上述其他聚合物优选为不含有酰亚胺环结构的聚酰胺酸、或不含有酰亚胺环结构的聚酰胺酸酯(以下,也称为聚酰亚胺前体(pa))。

[0147] 作为用于得到聚酰亚胺前体(pa)的四羧酸衍生物成分,可列举出:非环式脂肪族四羧酸二酐、脂环式四羧酸二酐、芳香族四羧酸二酐或它们的衍生物。作为非环式脂肪族四羧酸二酐、脂环式四羧酸二酐、芳香族四羧酸二酐的具体例子,可列举出在上述特定聚合物中举例示出的四羧酸二酐或其衍生物。其中,作为优选的四羧酸衍生物成分,优选上述式[3]所示的化合物或它们的衍生物。四羧酸衍生物成分可以单独使用一种四羧酸二酐或其衍生物,也可以组合使用两种以上。

[0148] 作为用于得到聚酰亚胺前体(pa)的四羧酸衍生物成分,优选的是,可列举出式[3]中的X_1选自上述式(B－1)～(B－8)、(B－13)～(B－20)中的式[3]所示的四羧酸二酐或它们的衍生物。

[0149] 上述式[3]所示的四羧酸二酐或它们的衍生物的使用比例相对于聚酰亚胺前体(pa)的合成中所使用的全部四羧酸衍生物成分1摩尔优选为1～100摩尔％,更优选为5～100摩尔％,进一步优选为10～100摩尔％。

[0150] 作为用于得到聚酰亚胺前体(pa)的二胺成分,可列举出在上述特定聚合物中举例示出的二胺成分。其中,优选包含选自由如下二胺构成的组中的至少一种二胺:在分子内具有选自由脲键、酰胺键、羧基以及羟基构成的组中的至少一种基团的二胺(以下,也称为二胺(b1));以及具有选自由仲氨基、叔氨基以及杂环构成的组中的含氮结构(其中,脲键、酰胺键、酰亚胺键除外)的二胺(以下,也称为二胺(b2))。所述二胺成分可以单独使用一种二胺,也可以组合使用两种以上二胺。在上述中,二胺(b1)和(b2)的合计的优选的使用量相对于用于制造聚酰亚胺前体(pa)的二胺成分的总量为10～100摩尔％,更优选为10～90摩尔％,进一步优选为20～80摩尔％。

[0151] 聚酰亚胺前体(pa)也可以由一种成分或两种成分以上的聚酰亚胺前体构成。作为聚酰亚胺前体(pa)的更优选的具体方案,可列举出如下物质:选自由如下聚酰亚胺前体构成的组中的至少一种聚合物(以下,也称为共聚物),所述聚酰亚胺前体为包含上述二胺(b1)和上述二胺(b2)的二胺成分与四羧酸衍生物成分的反应物;聚酰亚胺前体(pa－p1)与聚酰亚胺前体(pa－p2)的混合物(以下,也称为共混聚合物),所述聚酰亚胺前体(pa－p1)为选自由如下聚酰亚胺前体构成的组中的至少一种,所述聚酰亚胺前体为包含上述二胺(b1)的二胺成分与四羧酸衍生物成分的反应物,所述聚酰亚胺前体(pa－p2)为选自由如下聚酰亚胺前体构成的组中的至少一种,所述聚酰亚胺前体为包含上述二胺(b2)的二胺成分与四羧酸衍生物成分的反应物。上述共聚物或共混聚合物可以单独使用,也可以组合使用。

[0152] 在上述共聚物中,二胺(b1)的优选的使用量相对于用于制造聚酰亚胺前体(pa)的

二胺成分的总量为30～100摩尔%,更优选为40～100摩尔%,进一步优选为50～100摩尔%。

[0153] 在上述共聚物中,二胺(b2)的优选的使用量相对于用于制造聚酰亚胺前体(pa)的二胺成分的总量为30～100摩尔%,更优选为40～100摩尔%,进一步优选为50～100摩尔%。

[0154] 在上述共混聚合物中,二胺(b1)和二胺(b2)的优选的使用量分别相对于用于制造聚酰亚胺前体(pa－p1)和聚酰亚胺前体(pa－p2)的二胺成分的总量为20～100摩尔%。二胺(b1)的更优选的使用量相对于用于制造聚酰亚胺前体(pa－p1)的二胺成分的总量为20～90摩尔%,进一步优选为20～80摩尔%。二胺(b2)的更优选的使用量相对于用于制造聚酰亚胺前体(pa－p2)的二胺成分的总量为20～80摩尔%,进一步优选为30～80摩尔%。

[0155] 作为上述二胺(b1)的具体例子,可列举出:上述式[d2－10]～[d2－16]所示的二胺、2,4－二氨基苯酚、3,5－二氨基苯酚、3,5－二氨基苯甲醇、2,4－二氨基苯甲醇、4,6－二氨基间苯二酚、4,4'－二氨基－3,3'－二羟基联苯、2,4－二氨基苯甲酸、2,5－二氨基苯甲酸、或3,5－二氨基苯甲酸或上述式(3b－1)～式(3b－4)所示的二胺。

[0156] 作为上述二胺(b2)的具体例子,优选上述式[d2－23]～[d2－28]所示的二胺、4,4'－二氨基二苯基胺、4,4'－二氨基二苯基甲基胺、上述式(z－1)～式(z－18)所示的二胺。

[0157] 上述聚酰亚胺前体(pa－p1)的含量与上述聚酰亚胺前体(pa－p2)的含量的质量比率优选为5/95～95/5,更优选为10/90～90/10。

[0158] 就源自残留DC的残像少的观点而言,作为特定聚合物的聚酰亚胺与聚酰亚胺前体(pa)的含有比例按[作为特定聚合物的聚酰亚胺]/[聚酰亚胺前体(pa)]的质量比计,可以为5/95～95/5,也可以为20/80～90/10,也可以为20/80～80/20。

[0159] 从形成均匀的薄膜的方面考虑,液晶取向剂通常采取涂布液的形态。本发明的液晶取向剂也优选为含有上述聚合物成分和溶解该聚合物成分的有机溶剂的涂布液。此时,液晶取向剂中的聚合物的浓度可以根据想要形成的涂膜的厚度的设定来适当变更。从形成均匀且无缺陷的涂膜的方面考虑,优选为1质量%以上,从溶液的保存稳定性的方面考虑,优选为10质量%以下。特别优选的聚合物的浓度为2～8质量%。

[0160] 液晶取向剂所含有的有机溶剂(B)的含有丁基溶纤剂和丁基溶纤剂乙酸酯,此外,还含有均匀溶解聚合物成分的其他有机溶剂。

[0161] 本发明的液晶取向剂通过含有丁基溶纤剂和丁基溶纤剂乙酸酯作为不良溶剂,液体之间的结合性优异、涂膜性良好,即使在喷墨法中也能长期稳定地使用。

[0162] 丁基溶纤剂的含量相对于液晶取向剂所含的全部有机溶剂优选为5～20质量%,丁基溶纤剂乙酸酯的含量相对于液晶取向剂所含的全部有机溶剂优选为5～20质量%。丁基溶纤剂和丁基溶纤剂乙酸酯的合计量相对于液晶取向剂所含的全部有机溶剂优选为10质量%以上,更优选为12质量%以上,进一步优选为15质量%以上。

[0163] 其他有机溶剂只要溶解聚合物成分就没有特别限定。若列举出具体例子,则为:N,N－二甲基甲酰胺、N,N－二甲基乙酰胺、N,N－二甲基乳酰胺、N－甲基－2－吡咯烷酮、N－乙基－2－吡咯烷酮、二甲基亚砜、γ－丁内酯、1,3－二甲基－2－咪唑啉酮、N－(正丙基)－2－吡咯烷酮、N－异丙基－2－吡咯烷酮、N－(正丁基)－2－吡咯烷酮、N－(叔丁

基)－2－吡咯烷酮、N－(正戊基)－2－吡咯烷酮、N－甲氧基丙基－2－吡咯烷酮、N－乙氧基乙基－2－吡咯烷酮、N－甲氧基丁基－2－吡咯烷酮、N－环己基－2－吡咯烷酮、3－甲氧基－N,N－二甲基丙酰胺、3－丁氧基－N,N－二甲基丙酰胺、甲基乙基酮、环己酮、环戊酮(也将它们总称为“溶剂(C1)”);二异丙醚、二异丁醚、二异丁基甲醇(2,6－二甲基－4－庚醇)、乙二醇二甲醚、乙二醇二乙醚、乙二醇二丁醚、1,2－丁氧基乙烷、二乙二醇二甲醚、二乙二醇二乙醚、4－羟基－4－甲基－2－戊酮、二乙二醇甲基乙醚、二乙二醇二丁醚、3－乙氧基丁基乙酸酯、1－甲基戊基乙酸酯、2－乙基丁基乙酸酯、2－乙基己基乙酸酯、乙二醇单乙酸酯、乙二醇二乙酸酯、碳酸亚丙酯、碳酸亚乙酯、乙二醇单异戊基醚、乙二醇单己基醚、丙二醇单丁醚、1－(2－丁氧基乙氧基)－2－丙醇、2－(2－丁氧基乙氧基)－1－丙醇、丙二醇单甲醚乙酸酯、丙二醇二乙酸酯、二丙二醇单甲醚、二丙二醇单乙醚、二丙二醇二甲醚、二乙二醇单乙醚乙酸酯、二乙二醇单丁醚乙酸酯、2－(2－乙氧基乙氧基)乙酸乙酯、二乙二醇乙酸酯、丙二醇二乙酸酯、乙酸正丁酯、乙酸丙二醇单乙醚、3－甲氧基丙酸甲酯、3－乙氧基丙酸乙酯、3－甲氧基丙酸乙酯、3－甲氧基丙酸丙酯、3－甲氧基丙酸丁酯、乳酸正丁酯、乳酸异戊酯、二乙二醇单乙醚、二异丁基酮(2,6－二甲基－4－庚酮)(也将它们总称为“溶剂(C2)”)等。就溶剂(C1)而言,其中,优选使用N－甲基－2－吡咯烷酮、N－乙基－2－吡咯烷酮、或γ－丁内酯、3－甲氧基－N,N－二甲基丙酰胺、3－丁氧基－N,N－二甲基丙酰胺、N,N－二甲基乳酰胺、1,3－二甲基－2－咪唑啉酮。溶剂(C1)的含量相对于液晶取向剂所含的全部有机溶剂优选为60～90质量%,更优选为60～88质量%,特别优选为60～85质量%。

[0164] 此外,就溶剂(C2)而言,其中,优选二异丁基甲醇、丙二醇单丁醚、丙二醇二乙酸酯、二乙二醇二乙醚、二丙二醇单甲醚、二丙二醇二甲醚、4－羟基－4－甲基－2－戊酮或二异丁基酮。溶剂(C2)的含量相对于液晶取向剂所含的全部有机溶剂优选为1～20质量%,优选为5～20质量%。

[0165] 在包含溶剂(C1)和溶剂(C2)的情况下,溶剂(C1)与溶剂(C2)的含量的合计相对于液晶取向剂所含的全部有机溶剂优选为60～90质量%,更优选为60～88质量%,特别优选为60～85质量%。

[0166] 此外,本发明的液晶取向剂所含有的有机溶剂除了上述溶剂以外,也可以使用提高涂布液晶取向剂时的涂布性、涂膜的表面平滑性的溶剂。该有机溶剂的具体例子例如可列举出再公表专利公报WO2016/140328号公报的第[0177]段所记载的溶剂。

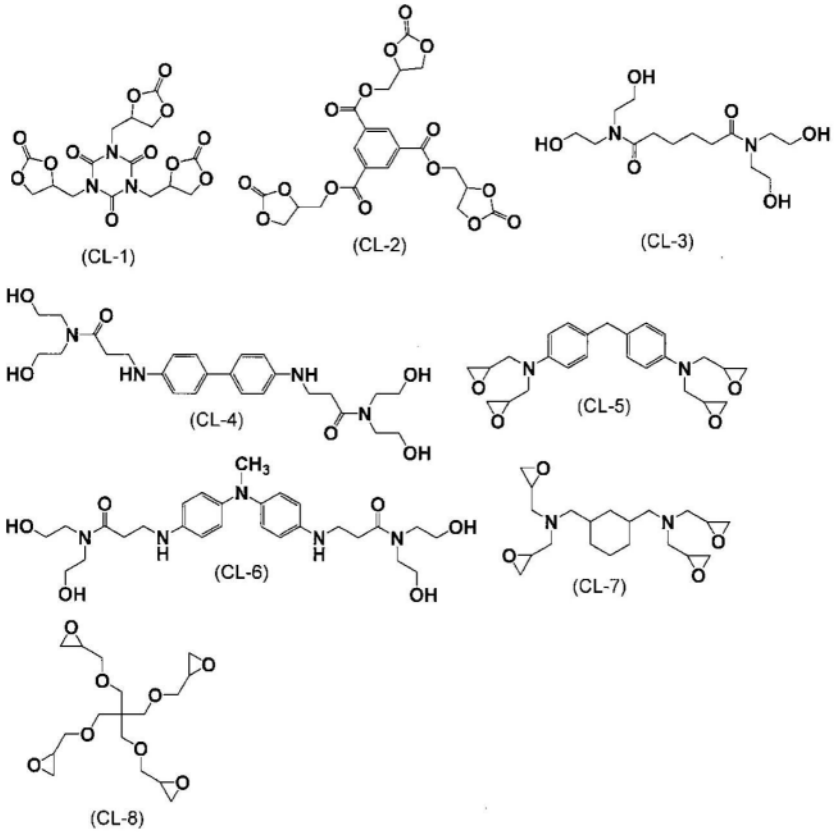
[0167] 本发明的液晶取向剂也可以追加含有聚合物成分和有机溶剂以外的成分。作为这样的追加成分,可列举出:用于提高液晶取向膜与基板的密合性、液晶取向膜与密封材料的密合性的密合助剂;用于提高液晶取向膜的强度的交联剂;用于调整液晶取向膜的介电常数、电阻的介电体、导电物质等。作为这些追加成分的具体例子,可列举出国际公开第2015/060357号的53页第[0104]段～60页第[0116]段所公开的不良溶剂、交联性化合物。

[0168] 在本发明的液晶取向剂中,除了含有上述成分以外,也可以含有本发明所记载的特定聚合物以外的聚合物;以使液晶取向膜的介电常数、导电性等电特性变化为目的的介电体;以提高液晶取向膜与基板的密合性为目的的硅烷偶联剂;以提高制成液晶取向膜时的膜的硬度、致密度为目的的交联性化合物;进而以在对涂膜进行烧成时使通过聚酰亚胺前体的加热进行的酰亚胺化高效地进行为目的的酰亚胺化促进剂等。

[0169] 作为提高液晶取向膜与基板的密合性的化合物,可列举出含官能性硅烷的化合

物。作为具体例子,可列举出:3－氨基丙基三甲氧基硅烷、3－氨基丙基三乙氧基硅烷、3－氨基丙基二乙氧基甲基硅烷、2－氨基丙基三甲氧基硅烷、2－氨基丙基三乙氧基硅烷、N－(2－氨基乙基)－3－氨基丙基三甲氧基硅烷、N－(2－氨基乙基)－3－氨基丙基甲基二甲氧基硅烷、3－脲基丙基三甲氧基硅烷、3－脲基丙基三乙氧基硅烷、N－乙氧基羰基－3－氨基丙基三甲氧基硅烷、N－乙氧基羰基－3－氨基丙基三乙氧基硅烷、N－三乙氧基甲硅烷基丙基三亚乙基三胺、N－三甲氧基甲硅烷基丙基三亚乙基三胺、10－三甲氧基甲硅烷基－1,4,7－三氮杂癸烷、10－三乙氧基甲硅烷基－1,4,7－三氮杂癸烷、9－三甲氧基甲硅烷基－3,6－二氮杂壬基乙酸酯、9－三乙氧基甲硅烷基－3,6－二氮杂壬基乙酸酯、N－苄基－3－氨基丙基三甲氧基硅烷、N－苄基－3－氨基丙基三乙氧基硅烷、N－苯基－3－氨基丙基三甲氧基硅烷、N－苯基－3－氨基丙基三乙氧基硅烷、N－双(氧基亚乙基)－3－氨基丙基三甲氧基硅烷、N－双(氧基亚乙基)－3－氨基丙基三乙氧基硅烷、乙烯基三甲氧基硅烷、乙烯基三乙氧基硅烷、2－(3,4－环氧环己基)乙基三甲氧基硅烷、3－环氧丙氧基丙基甲基二甲氧基硅烷、3－环氧丙氧基丙基三甲氧基硅烷、3－环氧丙氧基丙基甲基二乙氧基硅烷、3－环氧丙氧基丙基三乙氧基硅烷、对苯乙烯基三甲氧基硅烷、3－甲基丙烯酰氧基丙基甲基二甲氧基硅烷、3－甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷、3－甲基丙烯酰氧基丙基甲基二乙氧基硅烷、3－甲基丙烯酰氧基丙基三乙氧基硅烷、3－丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷、三－(三甲氧基硅烷基丙基)异氰脲酸酯、3－巯基丙基甲基二甲氧基硅烷、3－巯基丙基三甲氧基硅烷、3－异氰酸酯丙基三乙氧基硅烷、或再公表专利公报WO2016/140328号公报的第[0180]段所记载的化合物。其含量相对于液晶取向剂所含的聚合物成分100质量份优选为0.1～30质量份,更优选为0.1～20质量份。

[0170] 此外,为了进一步提高液晶取向膜的膜强度,也可以添加:具有两个以上选自由环氧乙烷基、氧杂环丁烷基、保护异氰酸酯基、保护异硫氰酸酯基、包含噁唑啉环结构的基团、包含米氏酸结构的基团、环碳酸酯基和羟基烷基酰胺基构成的组中的至少一种基团的化合物(以下,也称为具有两个以上特定的交联性基团的化合物);或2,2－双(4－羟基－3,5－二羟基甲基苯基)丙烷、四(甲氧基甲基)双苯酚等苯酚化合物等交联性化合物。这些交联性化合物相对于液晶取向剂所含有的聚合物的总量100质量份优选为0.1～30质量份,更优选为1～20质量份。作为上述具有两种以上特定的交联性基团的化合物,可列举出下述的化合物。

[0171] 

[0172] ＜液晶取向膜＞

[0173] 本发明的液晶取向膜由上述液晶取向剂得到。通过使用本发明的液晶取向剂，特别适合于使相对于基板水平取向的液晶分子根据电场而响应的IPS方式、FFS方式，能提供电压保持率优异、蓄积电荷的缓和快、残像特性优异的液晶取向膜、液晶显示元件。若列举出得到液晶取向膜的方法的一个例子，则可以是，将本发明的液晶取向剂涂布于基板后，根据需要进行干燥、烧成，由此得到固化膜，将该固化膜直接用作液晶取向膜。此外，也可以是，对该固化膜进行刷磨、或照射偏振或特定的波长的光等、或进行离子束等的处理而制成PSA用取向膜，在向液晶填充后的液晶显示元件施加了电压的状态下照射UV。

[0174] 作为涂布液晶取向剂的基板，只要为透明性高的基板就没有特别限定，可以与玻璃基板、氮化硅基板一并使用丙烯酸基板、聚碳酸酯基板等塑料基板等。此时，若使用形成有用于驱动液晶的ITO电极等的基板，则从工艺的简化的方面考虑优选。此外，在反射型的液晶显示元件中，如果仅为单侧的基板，则也可以使用硅晶片等不透明的物质，该情况下的电极也可以使用铝等反射光的材料。

[0175] 液晶取向剂的涂布方法没有特别限定，工业上通常为丝网印刷、胶印印刷、柔性印刷、喷墨法等。作为其他涂布方法，存在浸渍法、辊涂机法、狭缝涂布机法、旋涂机法、喷涂法等，可以根据目的来使用它们。将液晶取向剂涂布于基板上后，通过加热板、热循环型烘箱、IR(红外线)型烘箱等加热单元使溶剂蒸发，进行烧成。涂布了液晶取向剂后的干燥、烧成工序可以选择任意的温度和时间。干燥的工序未必需要，但在每个基板从涂布后开始至烧成为止的时间不固定的情况下，或在涂布后未立即进行烧成的情况下，优选进行干燥工序。该干燥只要在通过基板的输送等而涂膜形状不变形的程度去除溶剂即可，关于其干燥方法没有特别限定。例如，可列举出在温度40～150℃，优选为60～100℃的加热板上干燥0.5～30

分钟,优选干燥1～5分钟的方法。

[0176] 在使用本发明的液晶取向剂的情况下,特别是在喷墨法中涂布的情况下,通过含有丁基溶纤剂和丁基溶纤剂乙酸酯作为不良溶剂,即使长期实施待机喷射,也会抑制包含聚酰亚胺溶液的液体附着于喷墨喷头的表面,因此能不在喷头上析出并稳定地排出。

[0177] 通过涂布液晶取向剂而形成的涂膜的烧成温度没有限定,例如为100～350℃,优选为120～300℃,进一步优选为150～250℃。烧成时间为5～240分钟,优选为10～90分钟,更优选为20～90分钟。加热可以通过通常公知的方法,例如通过加热板、热风循环炉、红外线炉等进行。

[0178] 烧成后的液晶取向膜的厚度若过薄则有时液晶显示元件的可靠性降低,因此优选为5～300nm,更优选为10～200nm。本发明的液晶取向膜尤其作为IPS方式、FFS方式的液晶显示元件的液晶取向膜是有用的。

[0179] ＜液晶显示元件及其制造方法＞

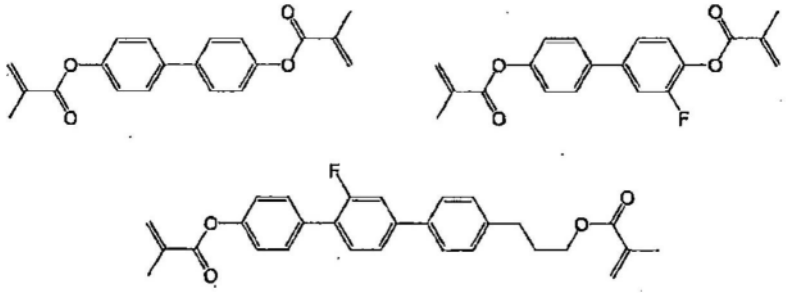
[0180] 液晶显示元件通过上述的方法,在基板上形成了液晶取向膜后,可以通过公知的方法制作液晶盒。作为液晶显示元件的具体例子,为具备如下液晶盒的水平取向方式的液晶显示元件,所述液晶盒具有:两片基板,以对置的方式配置;液晶层,设于基板间;以及上述液晶取向膜,设于基板与液晶层之间,由液晶取向剂形成。具体而言,可以将液晶取向剂涂布于两片基板上进行了烧成后,利用刷磨处理、光取向处理等进行取向处理,此外,在垂直取向用途等中无取向处理而用作液晶取向膜。其为具备如下液晶盒的水平取向方式的液晶显示元件,所述液晶盒通过如下方式制作:以这些液晶取向膜对置的方式配置两片基板,在该两片基板之间夹持由液晶构成的液晶层,即,与液晶取向膜接触而设置液晶层。

[0181] 作为液晶显示元件的基板,只要为透明性高的基板就没有特别限定,通常为在基板上形成有用于驱动液晶的透明电极的基板。作为具体例子,可列举出与在上述液晶取向膜中记载的基板相同的基板。准备透明的玻璃制的基板,在一方的基板上设置公共电极,在另一方的基板上设置分段电极。这些电极例如可以设为ITO电极,以能进行所期望的图像显示的方式被图案化。接着,在各基板上以覆盖公共电极和分段电极的方式设置绝缘膜。绝缘膜例如可以设为通过溶胶－凝胶法形成的SiO_2－TiO_2的膜。

[0182] 此外,在TFT(Thin Film Transistor:薄膜晶体管)型的元件这样的高功能元件中,使用如下元件:在用于液晶驱动的电极与基板之间形成有如晶体管的元件。

[0183] 在透射型的液晶显示元件的情况下,通常使用如上所述的基板,但在反射型的液晶显示元件中,若仅为单侧的基板,也可以使用硅晶片等不透明的基板。此时,形成于基板的电极也可以使用反射光的如铝的材料。

[0184] 构成液晶显示元件的液晶层的液晶材料没有特别限定,可以使用以现有的水平取向方式使用的液晶材料,例如,MERCK公司制的MLC－3019等正型的液晶、该公司制的MLC－7026－100等负型的液晶。此外,在PSA模式中,例如可以使用含下述式所示的聚合性化合物的液晶。

[0185] 

[0186] 作为在两片基板之间夹持液晶层的方法,可列举出公知的方法。例如,可列举出如下方法:准备形成有液晶取向膜的一对基板,在一方的基板的液晶取向膜上散布珠等间隔物,以形成有液晶取向膜一侧的面成为内侧的方式贴合另一方的基板,减压注入液晶而进行密封。此外,也可以通过如下方法制作液晶盒:准备形成有液晶取向膜的一对基板,向一方的基板的液晶取向膜上散布了珠等间隔物后,滴加液晶,然后以形成有液晶取向膜一侧的面成为内侧的方式贴合另一方的基板而进行密封。上述间隔物的厚度优选为1~30μm,更优选为2~10μm。

[0187] 就通过一边向液晶取向膜和液晶层施加电压一边照射紫外线来制作液晶盒的工序而言,例如可列举出如下方法:通过向设置于基板上的电极间施加电压来向液晶取向膜和液晶层施加电场,在保持该电场的状态下照射紫外线。在此,作为向电极间施加的电压,例如为5~30Vp—p,优选为5~20Vp—p。紫外线的照射量例如为1~60J/cm^2,优选为40J/cm^2以下,紫外线照射量少的一方能抑制由于构成液晶显示元件的构件的破坏而产生的可靠性降低,并且通过减少紫外线照射时间而制造效率提高,因此优选。

[0188] 如上所述,当一边向液晶取向膜和液晶层施加电压一边照射紫外线时,聚合性化合物反应而形成聚合物,通过该聚合物存储液晶分子倾斜的方向,由此能加快所得到的液晶显示元件的响应速度。此外,当一边向液晶取向膜和液晶层施加电压一边照射紫外线时,选自聚酰亚胺前体和聚酰亚胺中的至少一种聚合物所具有的光反应性的侧链之间、聚合物所具有的光反应性的侧链与聚合性化合物进行反应,因此能加快所得到的液晶显示元件的响应速度,所述聚酰亚胺前体具有使液晶垂直取向的侧链和光反应性的侧链,所述聚酰亚胺是将该聚酰亚胺前体酰亚胺化而得到的。

[0189] 接着,进行偏振板的设置。具体而言,优选在两片基板的与液晶层相反一侧的面贴合一对偏振板。

[0190] 需要说明的是,本发明的液晶取向膜和液晶显示元件只要使用本发明的液晶取向剂,就不限定于上述的构成、制造方法,也可以通过其他公知的方法制作。由液晶取向剂得到液晶显示元件为止的工序例如在日本特开2015—135393号公报的17页的第[0074]段~19页的第[0082]段等公开。

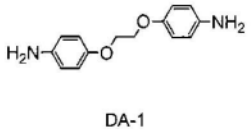
[0191] 在具有聚合物光反应性的侧链的情况下,使聚合性化合物聚合,并且使光反应性侧链之间、聚合物所具有的光反应性侧链与聚合性化合物进行反应,由此成为液晶的取向更高效地固定化、响应速度优异的液晶显示元件。

[0192] 实施例

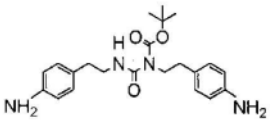
[0193] 以下列举出实施例,对本发明进一步具体地进行说明,但本发明不限定于此。以下的化合物的简称和各特性的测定方法如下所述。

[0194] (二胺)

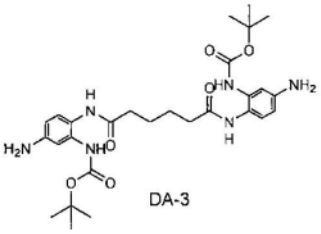
[0195]



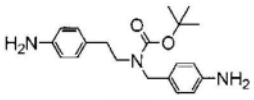
DA-1



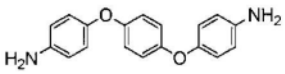
DA-2



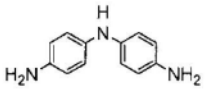
DA-3



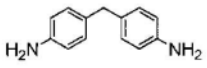
DA-4



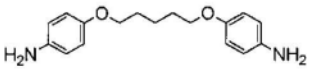
DA-5



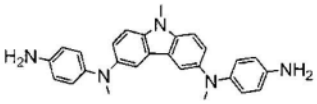
DA-6



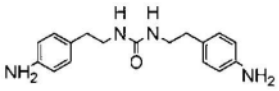
DA-7



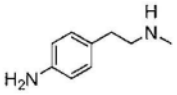
DA-8



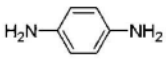
DA-9



DA-10

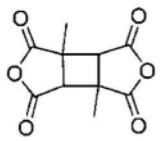


DA-11

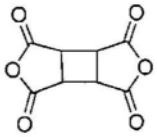


DA-12

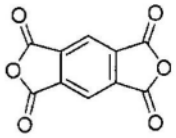
[0196] (四羧酸二酐)



CA-1

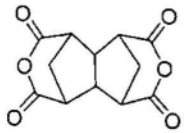


CA-2

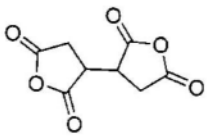


CA-3

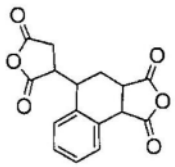
[0197]



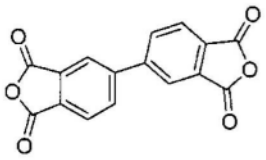
CA-4



CA-5



CA-6



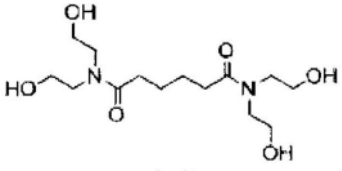
CA-7

[0198] (末端修饰剂)

[0199] $Bo_{C2}0$:二碳酸二叔丁酯。

[0200] (添加剂)

[0201]



(c-1)

[0202] s－1:3－环氧丙氧基丙基三乙氧基硅烷。

[0203] (有机溶剂)

[0204] NMP:N－甲基－2－吡咯烷酮。

[0205] GBL:γ－丁内酯。

[0206] BCS:乙二醇单丁醚。

[0207] BCA:乙二醇单丁醚乙酸酯。

[0208] DME:二丙二醇二甲醚。

[0209] PB:丙二醇单丁醚。

[0210] ＜酰亚胺化率的测定＞

[0211] 向NMR样品管(NMR标准取样管,φ5(草野科学公司制))中加入聚酰亚胺粉末20mg,添加氘代二甲基亚砜(DMSO－d6,0.05％TMS(四甲基硅烷)混合品)(0.53ml),施加超声波使其完全溶解。利用NMR测定机(JNW－ECA500)(日本电子DATUM公司制)对该溶液测定出500MHz的质子NMR。酰亚胺化率以下述方式求出:将源自酰亚胺化前后不变化的结构的质子确定为基准质子,通过使用该质子的峰积分值和源自在9.5～10.0ppm附近出现的酰胺酸的NH基的质子峰积分值,利用下式来求出。

[0212] 酰亚胺化率(％)＝(1－α·x/y)×100

[0213] 在上述式中,x为源自酰胺酸的NH基的质子峰积分值,y为基准质子的峰积分值,α为聚酰胺酸(酰亚胺化率为0％)的情况下的基准质子相对于酰胺酸的一个NH基质子的个数比例。

[0214] [聚合物的合成]

[0215] ＜合成例1＞

[0216] 向带有搅拌装置和带有氮导入管的四口烧瓶中称取DA－1(10.3g,42.5mmol)、DA－3(7.8g,14.0mmol)以及DA－4(4.78g,14.0mmol),以固体成分浓度成为15质量％的方式添加NMP,一边输送氮,一边搅拌使其溶解。一边搅拌该二胺溶液,一边添加CA－1(10.2g,45.5mmol),进一步以固体成分浓度成为18质量％的方式加入NMP。在40℃下搅拌1小时后,在室温下添加CA－2(3.57g,18.2mmol),进一步以固体成分浓度成为18质量％的方式加入NMP。将该聚合溶液搅拌3小时,得到了聚酰胺酸溶液(PA－I)。

[0217] 向带有搅拌装置和带有氮导入管的100mL四口烧瓶中量取所得到的上述聚酰胺酸溶液(PA－I)100.0g,添加作为末端修饰剂的Boc_2O(4.06g,18.6mmol),在40℃下搅拌15小时后,得到了经末端修饰的聚酰胺酸溶液(PAboc－I)。

[0218] 向带有搅拌装置和带有氮导入管的100mL四口烧瓶中量取所得到的上述经末端修饰的聚酰胺酸溶液(PAboc－I)100.0g,以固体成分浓度成为12质量％的方式加入NMP,搅拌30分钟。向所得到的聚酰胺酸溶液中加入乙酸酐10.54g和吡啶2.72g,在室温下搅拌30分钟后,在55℃下加热搅拌2小时15分钟,进行了化学酰亚胺化。将所得到的反应液一边搅拌一边投入至反应液质量的3.5倍量的甲醇中,过滤析出的沉淀物,接着,利用甲醇进行3次清洗。将所得到的树脂粉末在80℃下进行12小时真空干燥,由此得到了聚酰亚胺(SPI1－1)的粉末。该聚酰亚胺树脂粉末的酰亚胺化率为75％。以固体成分浓度成为15质量％的方式向所得到的聚酰亚胺(SPI1－1)中加入NMP,在70℃下搅拌15小时,得到了固体成分浓度为15质量％的聚酰亚胺(SPI1－1)的溶液。

[0219] ＜合成例2＞

[0220] 向带有搅拌装置和带有氮导入管的四口烧瓶中称取DA－2(4.18g,10.5mmol)、DA－3(2.92g,5.2mmol)以及DA－5(5.63g,19.3mmol),以固体成分浓度成为19质量％的方式加入NMP,一边输送氮,一边搅拌使其溶解。一边搅拌该二胺溶液,一边添加CA－5(4.51g,22.7mmol),进一步以固体成分浓度成为20质量％的方式加入NMP。在50℃下搅拌1小时后,在室温下添加CA－2(2.31g,11.8mmol),进一步以固体成分浓度成为20质量％的方式加入NMP。将该聚合溶液搅拌3小时而得到了聚酰胺酸溶液(PA－II)。

[0221] 向带有搅拌装置和带有氮导入管的100mL四口烧瓶中量取所得到的上述聚酰胺酸溶液(PA－II)50.0g,添加作为末端修饰剂的Boc_2O(0.30g,1.37mmol),在40℃下搅拌15小时后,得到了经末端修饰的聚酰胺酸溶液(PAboc－II)。

[0222] 向带有搅拌装置和带有氮导入管的100mL四口烧瓶中量取所得到的上述经末端修饰的聚酰胺酸溶液(PAboc－II)50.0g,以固体成分浓度成为12质量％的方式加入NMP,搅拌30分钟。向所得到的聚酰胺酸溶液中加入乙酸酐6.40g和吡啶2.12g,在室温下搅拌30分钟后,在60℃下加热搅拌4小时,进行了化学酰亚胺化。将所得到的反应液一边搅拌一边投入反应液质量的3.5倍量的甲醇中,过滤析出的沉淀物,接着,利用甲醇进行了3次清洗。将所得到的树脂粉末在80℃下进行12小时真空干燥,由此得到了聚酰亚胺(SPI1－2)的粉末。该聚酰亚胺树脂粉末的酰亚胺化率为95％。向所得到的聚酰亚胺(SPI1－2)中以固体成分浓度成为15质量％的方式加入NMP,在70℃下搅拌15小时,得到了固体成分浓度为15质量％的聚酰亚胺(SPI1－2)的溶液。

[0223] ＜合成例3＞

[0224] 向带有搅拌装置和带有氮导入管的四口烧瓶中称取DA－9(20.2g,47.9mmol)和DA－7(6.35g,32.0mmol),以固体成分浓度成为9质量％的方式加入NMP,一边输送氮,一边搅拌使其溶解。一边搅拌该二胺溶液,一边添加CA－2(15.3g,78.0mmol),进一步以固体成分浓度成为12质量％的方式加入NMP。将该聚合溶液搅拌5小时而得到了聚酰胺酸溶液(PAA2－1)。

[0225] ＜合成例4＞

[0226] 向带有搅拌装置和带有氮导入管的四口烧瓶中称取DA－10(14.3g,47.9mmol)和DA－11(4.81g,32.0mmol),以固体成分浓度成为15质量％的方式加入NMP,一边输送氮,一边搅拌使其溶解。一边搅拌该二胺溶液,一边添加CA－2(6.67g,34.0mmol),进一步以固体成分浓度成为15质量％的方式加入NMP。在室温下搅拌2小时后,添加CA－4(10.0g,40.0mmol),进一步以固体成分浓度成为15质量％的方式加入NMP。将该聚合溶液在50℃下搅拌12小时,得到了聚酰胺酸溶液(PAA2－2)。

[0227] ＜合成例5＞

[0228] 向带有搅拌装置和氮导入管的四口烧瓶中称取DA－7(29.3g,148mmol)、DA－9(46.8g,111mmol)以及DA－12(12.0g,111mmol),加入NMP(451g)、GBL(194g),一边输送氮,一边搅拌使其溶解。一边将该二胺溶液在水冷下搅拌,一边以固体成分浓度成为14.5质量％的方式加入CA－2(55.1g,281mmol)和GBL,在氮气氛下水冷下搅拌2小时。进而,添加CA－3(16.1g,74.0mmol),进一步以固体成分浓度成为15％的方式加入GBL,在氮气氛下50℃下搅拌15小时,得到了固体成分浓度15％且NMP/GBL＝50/50(质量比)的聚酰胺酸溶液

(PAA2－3)。

[0229] ＜合成例6＞

[0230] 向带有搅拌装置和氮导入管的四口烧瓶中称取DA－8(7.45g,26.0mmol),以固体成分浓度成为11质量％的方式加入NMP(60.2g),一边输送氮,一边搅拌使其溶解。一边将该二胺溶液在水冷下搅拌,一边以固体成分浓度成为12％的方式加入CA－3(5.16g,23.6mmol)和NMP,将该聚合溶液在50℃下搅拌15小时,得到了聚酰胺酸溶液(PAA2－4)。

[0231] ＜合成例7＞

[0232] 向带有搅拌装置和氮导入管的四口烧瓶中称取DA－6(7.97g,40.0mmol),加入NMP(55.6g)和GBL(59.1g)一边输送氮,一边搅拌使其溶解。一边将该二胺溶液在水冷下搅拌,一边添加CA－2(6.37g,32.5mmol),进一步加入NMP(31.3g),一边输送氮,一边在水冷下搅拌3小时。接着,加入DA－7(1.98g,10.0mmol)和GBL(13.9g)搅拌使其溶解后,加入CA－6(3.00g,10.0mmol)和GBL(13.9g),一边输送氮,一边在水冷下搅拌3小时,得到了固体成分浓度10％且NMP/GBL＝50/50(质量比)的聚酰胺酸溶液(PAA2－5)。

[0233] ＜合成例8＞

[0234] 向带有搅拌装置和氮导入管的四口烧瓶中称取DA－7(16.4g,82.5mmol)、DA－6(16.4g,82.5mmol),加入NMP(240.5g),一边输送氮,一边搅拌使其溶解。一边将该二胺溶液在水冷下搅拌,一边以固体成分浓度成为15.0质量％的方式加入CA－4(20.6g,82.5mmol)和NMP,在氮气氛下50℃下搅拌5小时。进而,添加CA－7(22.4g,76.2mmol),进一步以固体成分浓度成为15％的方式加入NMP,在氮气氛下50℃下搅拌15小时,得到了固体成分15％的聚酰胺酸溶液(PAA2－6)的溶液。

[0235] [液晶取向剂的制备]

[0236] ＜实施例1＞

[0237] 使用合成例1中得到的聚酰亚胺(SPI1－1)的溶液、合成例3中得到的聚酰胺酸溶液(PAA2－1)、以及合成例4中得到的聚酰胺酸溶液(PAA2－2),利用NMP、GBL、BCS以及BCA进行稀释,以相对于全部聚合物100质量份成为3质量份的方式添加化合物c－1,进一步以相对于全部聚合物100质量份成为1质量份的方式添加化合物s－1,在室温下搅拌。接着,利用孔径0.5μm的过滤器对该所得到的溶液进行过滤,由此得到了聚合物的成分比率为(SPI1－1)∶(PAA2－1)∶(PAA2－2)＝30∶40∶30(固体成分换算质量比)、溶剂组成比为NMP∶GBL∶BCS∶BCA＝30∶45.9∶5∶15(质量比)、聚合物固体成分浓度为4.1质量％的液晶取向剂(1)。在该液晶取向剂中未观察到浑浊、析出等异常,确认为均匀的溶液。

[0238] ＜实施例2～8、比较例1～7＞

[0239] 按照下述表1所示的聚合物和溶剂的比率,使用合成例1～8中得到的溶液与实施例1同样地得到了液晶取向剂(2)～(15)。

[0240] [表1]

[0241]

	液晶取向剂	聚合物 （固体成分中重量组成比）	固体成分浓度 （重量%）	溶剂成分比 （重量组成比）
实施例1	(1)	SPI1－1／PAA2－1／PAA2－2 (30／40／30)	4.1	NMP(30) GBL(45.9) BCS(5) BCA(15)
实施例2	(2)	SPI1－2／PAA2－1／PAA2－2 (20／60／20)	3.9	NMP(30) GBL(46.1) BCS(15) BCA(5)
实施例3	(3)	SPI1－2／PAA2－1／PAA2－2 (20／60／20)	3.9	NMP(30) GBL(46.1) BCS(10) BCA(10)
实施例4	(4)	SPI1－1 (100)	4.8	NMP(30) GBL(45.2) BCS(5) BCA(15)
实施例5	(5)	SPI1－1／PAA2－3 (40／60)	4.0	NMP(30) GBL(46.0) BCS(5) BCA(15)
实施例6	(6)	SPI1－1／PAA2－1／PAA2－2 (30／40／30)	4.1	NMP(30) GBL(40.9) BCS(5) BCA(10) DME(10)
实施例7	(7)	SPI1－2／PAA2－1／PAA2－2 (20／60／20)	4.0	NMP(30) GBL(46.0) BCS(8) BCA(5) PB(7)
实施例8	(15)	SPI1－1／PAA2－6 (30／70)	4.0	NMP(30) GBL(46.0) BCS(5) BCA(15)
比较例1	(8)	SPI1－1／PAA2－1／PAA2－2 (30／40／30)	4.5	NMP(30) GBL(35.5) BCS(30)
比较例2	(9)	SPI1－1／PAA2－1／PAA2－2 (30／40／30)	4.1	NMP(30) GBL(50.9) BCA(15)
比较例3	(10)	SPI1－1／PAA2－1／PAA2－2 (30／40／30)	4.1	NMP(30) GBL(50.9) BCS(15)
比较例4	(11)	SPI1－2／PAA2－1／PAA2－2 (20／60／20)	3.9	NMP(30) GBL(36.1) BCS(30)
比较例5	(12)	SPI1－2／PAA2－1／PAA2－2 (20／60／20)	3.9	NMP(30) GBL(51.1) BCA(15)
比较例6	(13)	SPI1－2／PAA2－1／PAA2－2 (20／60／20)	3.9	NMP(30) GBL(51.1) BCS(15)
比较例7	(14)	PAA2－4／PAA2－5 (25／75)	4.3	NMP(30) GBL(35.7) BCS(30)

[0242] [印刷性的评价]

[0243] 利用孔径1.0μm的过滤器对上述中得到的液晶取向剂(1)～(15)进行了过滤后,填充至喷墨印刷机(石井表记制,IP－1212NC1180L),实施了各种评价。

[0244] 1.初始涂布性的评价

[0245] 向蒸镀有铬的玻璃基板上以扫描速度:500mm/秒、弯月面值(meniscus value):－4500Pa、涂布区域:65mm(扫描垂直方向)×75mm(扫描平行方向)进行涂布,在23℃下放置35

秒钟。然后在90℃的加热板上干燥2分钟后,在230℃的热风循环式烘箱中进行20分钟烧成,得到了带有膜厚600Å的聚酰亚胺膜的基板。需要说明的是,涂布时,以扫描间距成为同一膜厚的方式,对各液晶取向剂使用了固有的值。

[0246] 接着通过目视和光学显微镜(Nikon制,ECLIPSE L300ND)对所得到的带有膜的基板进行了观察。若形成了均匀的膜则定义为“良好”进行了评价,在观察到不均、条纹的情况下定义为“不良”进行了评价。

[0247] 2.排出稳定性的评价

[0248] 长期实施待机喷射,对喷头表面的漏液、析出以及涂布性进行了评价。待机喷射为为了抑制喷嘴的堵塞而定期地喷射液体的工序。

[0249] (1)喷头表面的漏液

[0250] 以间隔:1分钟、排出时间:3秒进行15小时待机喷射,然后实施喷头表面的目视观察,将未从喷头的喷嘴漏液的情况定义为“良好”进行了评价,将喷头表面附着有液体的情况定义为“不良”进行了评价。

[0251] (2)涂布性

[0252] 然后,与上述初始涂布性的评价同样地得到了带有膜厚600Å的聚酰亚胺膜的基板,通过目视和光学显微镜进行了观察。若形成均匀的膜则定义为“良好”进行了评价,在观察到条纹的情况下定义为“不良”进行了评价。

[0253] (3)喷头表面的析出物

[0254] 进一步将喷头表面利用布(AS ONE制,ASPURE WIPER AS－909)擦净后,实施布表面的目视观察和光学显微镜观察,将未观察到析出物的情况定义为“良好”进行了评价,将观察到析出物的情况定义为“不良”进行了评价。

[0255] 关于上述实施例1～8和比较例1～7的各液晶取向剂,将如上所述实施的评价结果示于下述表2。

[0256] [表2]

[0257]

	液晶取向剂	初始涂布性	排出稳定性		
			喷头表面的漏液	喷头表面的析出物	涂布性
实施例1	(1)	良好	良好	良好	良好
实施例2	(2)	良好	良好	良好	良好
实施例3	(3)	良好	良好	良好	良好
实施例4	(4)	良好	良好	良好	良好
实施例5	(5)	良好	良好	良好	良好
实施例6	(6)	良好	良好	良好	良好
实施例7	(7)	良好	良好	良好	良好
实施例8	(15)	良好	良好	良好	良好
比较例1	(8)	良好	不良	不良	不良
比较例2	(9)	不良	良好	良好	良好
比较例3	(10)	良好	不良	不良	不良
比较例4	(11)	良好	不良	不良	不良
比较例5	(12)	不良	良好	良好	良好
比较例6	(13)	良好	不良	不良	不良
比较例7	(14)	良好	不良	良好	良好

[0258] 比较例2、5的液晶取向剂在初始涂布性的评价中,产生因液体之间的结合性不足而引起的鳞状的不均,为“不良”。此外,比较例1、3、4、6的液晶取向剂在排出稳定性的评价中,长时间的待机喷射后,在喷头上观察到漏液和析出物,沿着扫描方向观察到条纹,为“不

良”。需要说明的是,比较例7的液晶取向剂观察到漏液,但未观察到析出物,也未确认到条纹、不均。

[0259] 另一方面,实施例的液晶取向剂在初始、长期待机喷射后均未观察到条纹、不均,在喷头表面未观察到漏液、析出物。

[0260] 关于实施例3以及比较例4、5、6的液晶取向剂,进行了在上述初始涂布性的评价中得到的基板上的聚酰亚胺膜的扫描垂直方向和水平方向的测长。进而,从测长值分别在扫描垂直方向减去65mm,在水平方向减去75mm,计算出它们平均而成的值作为液体从涂布区域的润湿扩展。即本值越小意味着尺寸稳定性越良好。将评价结果示于下述表3。

[0261] [表3]

[0262]

	液晶取向剂	液体从涂布区域的扩展
实施例3	(3)	0.8mm
比较例4	(11)	0.7mm
比较例5	(12)	0.8mm
比较例6	(13)	0.5mm

[0263] 实施例3与比较例4～6同样,扩展小,尺寸稳定性良好。

[0264] 需要说明的是,实施例1～8的液晶取向剂能通过公知的方法,制作无取向缺陷的液晶显示元件。